

# *MODIFICACIÓN POLIMÉRICA DE ASFALTOS*

JUAN CAMILO MÚNERA OSSA



UNIVERSIDAD EAFIT  
ESCUELA DE INGENIERÍA  
MEDELLÍN  
2012

# MODIFICACIÓN POLIMÉRICA DE ASFALTOS

JUAN CAMILO MÚNERA OSSA

Trabajo de grado presentado para optar al título de  
Magister en Ingeniería.

Dirigido por:  
PhD. Edgar Alexander Ossa

Universidad EAFIT  
Escuela de Ingeniería  
Medellín  
2012

Nota de aceptación

---

---

---

Presidente del jurado

---

Firma del jurado

---

Firma del jurado

---

Medellín D\_\_\_\_ M\_\_\_\_ A\_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a mi asesor el ingeniero Edgar Alexander Ossa por el tiempo que dispuso en acompañarme a lo largo de este trabajo y por todas sus enseñanzas sobre diversas temáticas que me permitieron concluir esta investigación. Igualmente le agradezco al personal de los laboratorios de Materiales, Suelos y Pavimentos de la Universidad Eafit por su disposición a ayudarme con lo necesario para realizar mis experimentos.

También agradezco a la Universidad Eafit y al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias por su apoyo económico mediante el contrato No 577-2009; del proyecto *“Desarrollo de materiales con propiedades de aislamiento térmico y acústico para aplicación en el sector de la construcción”*.

De igual modo quiero expresar agradecimientos a la empresa Industrias Cascabel S.A por su apoyo económico y por proveer los materiales utilizados en este estudio.

Y por último le manifiesto mi agradecimiento a la Escuela de Ingeniería de la universidad EAFIT por contribuir con la financiación de mis estudios al brindarme durante 4 semestres un  $\frac{1}{4}$  de beca.

# CONTENIDO

RESUMEN.....	11
1 INTRODUCCIÓN .....	14
2 ASFALTO CRUDO Y MODIFICADO: CONCEPTOS GENERALES.....	18
2.1 Asfalto .....	18
2.1.1 Propiedades químicas del asfalto .....	19
2.1.2 Fraccionamiento SARA .....	20
2.1.2.1 Asfaltenos.....	20
2.1.2.2 Maltenos.....	21
2.1.3 Estructura del asfalto.....	23
2.2 Asfaltos modificados con polímeros.....	24
2.2.1 Especificaciones del pavimento, asfalto crudo y modificado.....	26
2.3 Fundamentos de la Reología.....	29
2.3.1 Viscosidad .....	31
2.3.2 Ensayos mecánicos y dinámicos .....	33
2.4 Polímeros .....	36
2.4.1 Modificación de asfalto con elastómeros. ....	37
2.4.1.1 Estireno Butadieno Estireno (SBS).....	37
2.4.1.2 Caucho molido proveniente de llantas. ....	39
2.4.2 Modificación de asfalto con polímeros termoplásticos. ....	39
2.4.2.1 Polietileno (PE).....	39
2.5 Generalidades de las principales técnicas de caracterización utilizadas.....	42
2.5.1 Técnicas espectroscópicas.....	42
2.5.1.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) ...	42
2.5.2 Análisis térmico .....	43
2.5.2.1 Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC).....	43
2.5.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	44
3 ESTUDIO DE ASFALTO CRUDO .....	46
3.1 Metodología experimental .....	46
3.1.1 Material .....	46
3.2 Métodos de caracterización.....	47
3.2.1 Medición de la penetración y punto de ablandamiento .....	47
3.2.2 Evaluación de características químicas. ....	49
3.2.3 Evaluación de propiedades térmicas. ....	50
3.2.4 Propiedades reológicas. ....	51

3.2.5	Microscopia de fuerza atómica (AFM) .....	52
3.2.5.1	Preparación de muestras para AFM .....	52
3.2.5.2	Equipo de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	53
3.3	Resultados y Discusión .....	53
3.3.1	Penetración y Punto de Ablandamiento.....	53
3.3.2	Características químicas .....	55
3.3.2.1	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) ...	55
3.3.2.2	Fraccionamiento SARA .....	57
3.3.3	Propiedades térmicas.....	59
3.3.4	Propiedades reológicas .....	61
3.3.5	Análisis micro-estructural.....	63
3.4	Conclusiones.....	65
4	ESTUDIO DE MEZCLAS BINARIAS ASFALTO-POLÍMERO .....	67
4.1	Metodología experimental .....	68
4.1.1	Materiales.....	68
4.1.2	Procedimiento de modificación del asfalto .....	69
4.2	Métodos de caracterización .....	70
4.2.1	Microscopía óptica.....	71
4.3	Resultados y Discusión .....	72
4.3.1	Penetración y Punto de Ablandamiento.....	72
4.3.2	Propiedades reológicas: .....	73
4.3.3	Propiedades térmicas.....	82
4.3.4	Análisis mediante microscopía óptica .....	84
4.3.5	Análisis micro-estructural.....	87
4.4	Conclusiones.....	91
5	ESTUDIO DE MEZCLAS DE ASFALTO CON MÚLTIPLES POLÍMEROS .....	93
5.1	Metodología experimental .....	94
5.1.1	Materiales.....	94
5.1.2	Diseño de mezclas .....	94
5.1.3	Procedimiento de modificación del asfalto .....	96
5.2	Métodos de caracterización.....	96
5.3	Resultados y Discusión .....	97
5.3.1	Penetración y Punto de Ablandamiento.....	97
5.3.2	Propiedades reológicas.....	103
5.4	Conclusiones.....	108
6	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	110

7	DIVULGACIÓN DE RESULTADOS .....	114
8	BIBLIOGRAFÍA.....	115

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Representación de la estructura de los asfaltenos y de un tetrámero (Lesueur 2009).....	21
<b>Figura 2.2.</b> Estructura coloidal de un asfalto, se señalan sus constituyentes ..	24
<b>Figura 2.3.</b> a) Deformaciones permanentes; (b) Agrietamiento por fatiga o variaciones térmicas. ....	28
<b>Figura 2.4.</b> Curva maestra típica del asfalto. Se indican parámetros importantes. ....	35
<b>Figura 2.5.</b> Estructura física molecular y su representación del SBS.....	37
<b>Figura 2.6.</b> Monómero etileno .....	41
<b>Figura 3.1.</b> Esquema del ensayo de penetración. ....	48
<b>Figura 3.2.</b> Esquema del ensayo utilizado para hallar el punto de ablandamiento. ....	48
<b>Figura 3.3.</b> Penetración y punto de ablandamiento del asfalto crudo.....	54
<b>Figura 3.4.</b> Señales características del asfalto crudo obtenidas mediante FTIR .....	56
<b>Figura 3.5.</b> Determinación de las Tg del asfalto crudo; evaluando $dC_p/dT$ .....	60
<b>Figura 3.6.</b> Comportamiento viscoelástico del asfalto crudo $G^*$ con un barrido de frecuencias a 40°C.....	62
<b>Figura 3.7.</b> Imagen AFM del asfalto crudo .....	64
<b>Figura 4.1.</b> Esquema del montaje para la obtención de las mezclas asfalto – polímero.....	70
<b>Figura 4.2.</b> Cambios en las propiedades de penetración y punto de ablandamiento para el asfalto crudo y modificado. ....	73
<b>Figura 4.3.</b> Evolución del módulo complejo $G^*$ para el asfalto crudo y el modificado, a) 3%; b) 6%; c) 9% y d) 15% p/p.....	74
<b>Figura 4.4.</b> Variación del índice Reológico (R y Rp) con el aumento de los polímeros modificadores .....	78
<b>Figura 4.5.</b> Representación del Índice Reológico (R).....	79
<b>Figura 4.6.</b> Variación de la frecuencia de transición ( $\omega_o$ y $\omega_{op}$ ) con el aumento de los polímeros modificadores. ....	80



<b>Figura 4.7.</b> Termogramas de asfalto crudo, SBS y asfaltos con diferentes proporciones de SBS .....	83
<b>Figura 4.8.</b> Curvas DSC para Cera pura, asfalto crudo y asfalto con CPE .....	84
<b>Figura 4.9.</b> Morfología del asfalto crudo y con diferentes modificadores. (Imágenes tomadas a 100x) .....	86
<b>Figura 4.10.</b> Imagen topográfica AFM asfalto 3% CPE .....	88
<b>Figura 4.11.</b> Imagen topográfica AFM asfalto 3% SBS. ....	88
<b>Figura 4.12.</b> Imagen topográfica de AFM correspondiente a la superficie del asfalto crudo. ....	89
<b>Figura 4.13.</b> Imagen AFM asfalto 3% CR.....	91
<b>Figura 5.1.</b> Representación grafica del diseño de mezclas utilizado para desarrollar mezcla multicomponentes.....	95
<b>Figura 5.2.</b> Resultados del ensayo de Punto de Ablandamiento para las mezclas multicomponentes.....	99
<b>Figura 5.3.</b> Resultados del ensayo de Penetración para las mezclas multicomponentes.....	102
<b>Figura 5.4.</b> Resultados de las pruebas de reología para las mezclas estudiadas utilizando un reómetro rotacional en modo dinámico (esfuerzo cte de 1Pa) temperatura 40°C.....	104
<b>Figura 5.5.</b> Estimación estadística de los valores del parámetro $\omega_p$ para las mezclas multicomponentes. ....	105
<b>Figura 5.6.</b> Estimación estadística de los valores del parámetro $R_p$ (índice reológico) para las mezclas multicomponentes.....	108

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 3.1.</b> Resultados del análisis SARA realizado al asfalto crudo y valores promedios de distintos asfaltos recopilados por Lesueur, (2009).....	57
<b>Tabla 3.2.</b> Parámetros del modelo Christensen-Anderson para el asfalto crudo a 40°C .....	63
<b>Tabla 4.1.</b> Propiedades físicas del SBS y CPE .....	68
<b>Tabla 4.2</b> Parámetros de los modelos potencial y Christensen-Anderson para las mezclas de asfalto polímero a 40°C.....	77
<b>Tabla 5.1.</b> Contenido de cada componente en las diez mezclas multicomponente.....	96
<b>Tabla 5.2.</b> Valores estadísticos del ajuste del PA obtenidos.....	100
<b>Tabla 5.3.</b> Valores estadísticos del ajuste de la penetración obtenidos. ....	101
<b>Tabla 5.4.</b> Valores estadísticos del ajuste de la variable $\omega_{OP}$ obtenidos .....	106
<b>Tabla 5.5.</b> Valores estadísticos del ajuste de la variable $R_p$ obtenidos. ....	107

## RESUMEN

El asfalto es un material constituido por una mezcla de diversos hidrocarburos de origen natural, sus buenas propiedades aglutinantes e hidrofóbicas lo han llevado a ser ampliamente utilizado en aplicaciones que van desde la impermeabilización hasta la fabricación de vías. Sin embargo, las propiedades del asfalto son altamente susceptibles a cambios de temperatura conllevando a que asfaltos que funcionan adecuadamente a temperaturas ambientales altas no presenten igual comportamiento a bajas temperaturas o viceversa. Debido a esto se ha generado un interés en el sector de la construcción de desarrollar vías y productos, basados en este material, que sean cada vez más duraderos y que puedan ser aplicados en temperaturas ambientales altas ( $T_a > 40^{\circ}\text{C}$ ) o bajas ( $T_a < 0^{\circ}\text{C}$ ) sin que se afecte su comportamiento en servicio, lo que ampliaría el rango de aplicación de estos materiales.

El uso de polímeros para modificar el asfalto es una técnica que desde su aparición en los 70's ha permitido obtener asfaltos a nivel mundial que cumplan con las prestaciones necesarias para ser utilizados tanto a altas como a bajas temperaturas. No obstante las propiedades del asfalto dependen de la naturaleza de sus constituyentes que son características del origen del crudo de donde provenga. Generando la necesidad de estudiar cada asfalto por sí solo.

En este trabajo se presenta el efecto de la modificación polimérica de un asfalto de origen colombiano, y se evalúan características térmicas, reológicas y topográficas, con el objeto de identificar diferentes niveles de modificación y su influencia en el desempeño de los asfaltos tanto a temperaturas ambientales altas como bajas. Para la modificación del asfalto se utilizó tres polímeros con diferentes características: cera de polietileno (CPE), copolimero de estireno butadieno estireno (SBS) y caucho molido de llanta (CR), que fueron adicionados al asfalto en proporciones de 3 al 15 %p/p. Los asfaltos, tanto en estado crudo como modificados, fueron caracterizados mediante ensayos convencionales de penetración y punto de ablandamiento, Las características térmicas y reológicas se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y reometría rotacional. Los cambios en la topografía se siguieron mediante microscopia de fuerza atómica (AFM). Los resultados experimentales demostraron que las mezclas con la CPE tuvieron el efecto más acentuado sobre las propiedades convencionales logrando una disminución del 75% en la penetración y un aumento 250% en el punto de ablandamiento respecto al asfalto sin modificar. Los resultados obtenidos mediante DSC permitieron identificar tres temperaturas de transición vítreas ( $T_g$ ) en el asfalto crudo. Las mezclas con SBS alteraron dichas  $T_g$  evidenciando la modificación de las características térmicas del asfalto crudo. Las mezclas con CPE y SBS presentaron los mayores valores de  $G^*$ . Los resultados obtenidos mediante AFM, permitieron identificar tres fases diferentes en el asfalto crudo y su variación con la adición de los diferentes polímeros modificadores evidenciando

cambios estructurales considerables que conllevaron a cambios en las características y propiedades del material a nivel macro.

Este trabajo se presenta en cinco capítulos fundamentales: el primero, es una breve introducción sobre las motivaciones que llevaron a realizar esta investigación, el segundo, contiene generalidades del asfalto y el asfalto modificado brindando un marco teórico útil para contextualizar los siguientes tres capítulos. Por último, dichos capítulos contienen un análisis del asfalto crudo, modificado mediante la adición de un polímero y modificado mediante la adición de varios polímeros respectivamente.

# 1 INTRODUCCIÓN

El asfalto o bitumen es una compleja mezcla de diferentes hidrocarburos, obtenido como un producto derivado del petróleo o en depósitos naturales. El asfalto es de los material de ingeniería más antiguos utilizados por el hombre, las aplicaciones en el sector de la construcción datan de fechas prehistóricas, cerca del 180.000 A. C (Connan 1999). Aún en el presente, debido a sus buenas propiedades adhesivas e hidrofóbicas es ampliamente utilizado en diferentes aplicaciones, concentradas principalmente en la fabricación de vías. También en una menor proporción es destinado para funciones como: impermeabilización, adhesivos, control de erosión, en la industria automotriz y eléctrica.

Globalmente se ha estimado que el consumo de asfalto es de aproximadamente 102 millones de toneladas por año (Asphalt Institute & Eurobitumen 2011), de los cuales el 85% es utilizado como aglomerante de agregados pétreos en los diferentes pavimentos; cerca del 10% es consumido en aplicaciones para techos y el 5% restante es destinado a otras funciones como las mencionadas anteriormente.

El desempeño de los asfaltos en sus diferentes aplicaciones fue satisfactorio durante varios decenios. No obstante, día a día desde las últimas décadas se han presentando múltiples factores que hacen que el asfalto por sí sólo no sea apto para ser utilizado. Razones que han sido atribuidas al incremento de los niveles de tráfico, la producción de vehículos cada vez más grandes y pesados, el incremento en las presiones de los neumáticos, la innovación de nuevos

productos asfálticos, y la permanente obtención de asfaltos provenientes de nuevas fuentes, que en algunos casos, por su naturaleza no poseen propiedades aptas para resistir por sí solos solicitaciones con ciertos requerimientos, por ejemplo: temperaturas ambientales extremas o cargas de trabajo excesivas. Suma de acontecimientos que originaron investigaciones sobre nuevas tecnologías que permitiesen el desarrollo de asfaltos con mejores características, en general que fueran más resistentes y duraderos que el asfalto por sí solo. Uno de los efectos de las investigaciones encaminadas a optimizar las propiedades del asfalto, fue que estimuló la búsqueda de materiales con características idóneas para su modificación en estado natural o crudo, creando un nuevo panorama donde sobresalieron los polímeros como una interesante opción. Desde sus comienzos en los años 70's, la práctica de adicionar polímeros al asfalto ha permitido modificar sus propiedades en general, logrado aumentar su rendimiento en servicio.

Los aumentos en el rendimiento del asfalto modificado son evidenciados en los cambios que experimentan sus propiedades cuando se le adicionan polímeros. Así lo establecieron numerosos estudios recopilados por (Lesueur 2009). Lo anterior llevó a que existan acercamientos expresados en modelos teóricos, los cuales han permitido describir diferentes características como las termo-mecánicas del asfalto crudo y modificado. No obstante, los modelos existentes en muchas ocasiones no se acoplan a asfaltos distintos a los utilizados específicamente en cada estudio, evidenciando de manera general la existencia de fenómenos que aún no se comprenden completamente. Uno de estos fenómenos es la interacción entre las macro moléculas poliméricas y los

componentes del asfalto, y su influencia en las propiedades finales de la mezcla. Este interrogante se debe en parte a la complejidad de la composición del asfalto, constituido por una gran variedad de compuestos orgánicos de diferente peso molecular, cuyas propiedades termodinámicas dependen de la naturaleza del crudo del cual se obtenga el asfalto, haciendo que asfaltos de diferentes orígenes presenten comportamientos heterogéneos.

En el caso específico de Colombia, al igual que el resto del mundo, el asfalto es consumido principalmente en la industria de la construcción de vías, en donde se emplean miles de toneladas anuales. No obstante y a pesar de esta amplia utilización, es poco el avance que se ha presentado en términos de asfaltos modificados con polímeros, si se compara con países desarrollados que llevan décadas investigando y avanzando en tecnologías dirigidas a esta temática, retrasando el crecimiento y la competitividad de Colombia frente a estos países. Por lo anterior, mezclar asfalto de origen colombiano con polímeros brinda herramientas útiles que aportan conocimiento tanto de la naturaleza de nuestro asfalto como del potencial de modificarlos, ayudando al desarrollo del país. En este trabajo de grado se desarrollaran mezclas de asfalto de origen colombiano con tres diferentes polímeros: cera de polietileno (CPE), estireno-butadieno-estireno (SBS) y caucho molido (CR) proveniente de llantas dispuestas después de cumplir su ciclo de servicio en vehículos. Con el objeto de identificar y analizar diferentes niveles de modificación que ocurren en el proceso de mezcla, específicamente cambios en las propiedades térmicas, reológicas, químicas y morfológicas aportando a la comprensión de



los posibles fenómenos que ocurren entre los polímeros y los componentes del asfalto crudo.

## 2 ASFALTO CRUDO Y MODIFICADO: CONCEPTOS GENERALES

Este capítulo, contiene información inherente al asfalto crudo y modificado, abarcando de manera general definiciones y características del asfalto. Además contiene revisiones de los resultados que se han logrado en otros trabajos cuando se ha modificado este material. Específicamente cuando se le ha adicionado polímeros con características similares a las utilizadas en este trabajo. También contiene una breve explicación de métodos de caracterización que se han utilizado para medir cambios en las características térmicas, reológicas y morfológicas en el asfalto crudo y cuando es modificado.

### 2.1 Asfalto

Muchas definiciones han sido propuestas para el asfalto, algunas de ellas incluso opuestas. La *American Society for Testing Materials ASTM* (ASTM D8-11 2011) aún define al asfalto proveniente del petróleo como un material pegajoso de color marrón oscuro a negro, de consistencia solida o semisólida cuyos principales componentes son los bitúmenes (mezcla de hidrocarburos con alta viscosidad). Para algunos investigadores (Krishnan y Rajagopa 2005) esta definición ha sido científicamente incorrecta pues contiene la palabra semisólido y más bien prefieren definirlo como un líquido viscoelástico altamente viscoso. Pese a las múltiples definiciones, de manera general se ha coincidido en que el asfalto es una compleja mezcla heterogénea de hidrocarburos. Generalmente es obtenido como subproducto del proceso de

refinación del petróleo crudo o también puede encontrarse de modo natural, ya sea de manera sólida en los llamados depósitos de rocas asfálticas, o en yacimientos, como los Lagos Trinidad y Pitch. Un mayor detalle sobre este tipo de asfaltos se ha expuesto por Rajagopal y Krishnan (2003).

### **2.1.1 Propiedades químicas del asfalto**

El asfalto está constituido básicamente de cuatro fracciones genéricas, que representan grupos de hidrocarburos con propiedades químicas similares: Asfaltenos, Saturados, Aromáticos y Resinas conocidos como fraccionamiento S. A. R. A. por sus iniciales (Afanasjeva y Puello 2009). Al conjunto de Saturados, Aromáticos y Resinas se les denomina maltenos y son compuestos orgánicos de baja polaridad. Los asfaltenos presentan características polares y son la fracción más pesada que posee el asfalto. Los saturados son los compuestos más ligeros y afectan negativamente la susceptibilidad térmica del asfalto. La fracción aromática mejora las propiedades físicas del material, las resinas mejoran su ductilidad y los asfaltenos contribuyen al aumento de la viscosidad tornándolos menos susceptibles a las variaciones de temperatura (Corbett 1969). Los asfaltos pueden considerarse como un conjunto continuo de componentes químicos que van aumentando gradualmente de masa molar, polaridad, desde los saturados a los asfaltenos, respectivamente.

Esta naturaleza hace que los asfaltos puedan variar rápidamente su comportamiento incluso con pequeñas perturbaciones de tipo físico o químico. La razón de tal comportamiento es vista por algunos investigadores en relación con la existencia de fases cristalinas y amorfas (Krishnan y Rajagopa 2005).

Estudios han demostrado que las propiedades del asfalto a bajas temperaturas dependen de las fracciones cristalizables y de su temperatura de transición vítrea. La influencia de la temperatura se debe a la fusión de las fases cristalinas o al aumento o formación de éstas cuando la temperatura disminuye (Kriz, Stastna y Zanzotto 2007). El comportamiento viscoelástico del asfalto, por lo tanto, se verá influenciado, entre otros, por las fracciones (SARA) y por la tendencia de las fases cristalinas a fundirse o formarse, a medida que la temperatura aumente o disminuya.

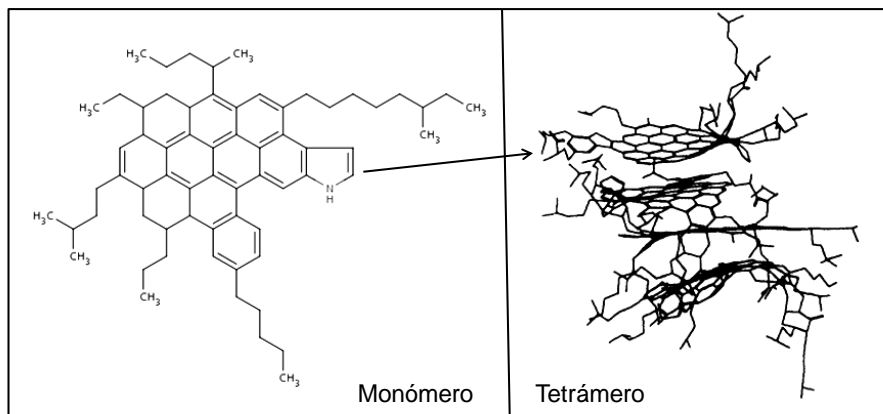
### **2.1.2 Fraccionamiento SARA**

Como se ha explicado anteriormente el comportamiento general del asfalto se ve influenciado por el contenido y naturaleza de sus fracciones. A continuación se detallan las características químicas y físicas de dichas fracciones que permiten comprender su influencia en el comportamiento termomecánico del asfalto y su relación con la estructura.

#### **2.1.2.1 Asfaltenos**

Los asfaltenos representan generalmente entre 5 y 20% p/p del asfalto y son de lejos la fracción más estudiada del asfalto debido su papel en la viscosidad, pues se consideran que son los principales responsables del comportamiento reológico del asfalto. Cuando se separan del asfalto su apariencia es la de un sólido negro, frágil, a temperatura ambiente, es químicamente similar a las resinas. Su peso molecular promedio se estima entre 800 a 3500 g/mol. Los asfaltenos tienden asociarse unos con otros formando micelas lo que impide su fácil separación, esto origina que, cuando se determine un peso molecular en

realidad se mida el de un grupo de moléculas. En la figura 2.1. se representa la estructura de un asfalteno y un tetrámero formado por cuatro de ellos.



**Figura 2.1. Representación de la estructura de los asfaltenos y de un tetrámero (Lesueur 2009)**

Los asfaltenos son hidrocarburos de alto peso molecular que pueden contener heteroátomos en su estructura (N, S, O, V, Ni, Fe). No es claro si ellos presentan  $T_g$  aunque algunos investigadores reportan esta característica a temperaturas entre los 185°C y 306°C (Yasar, Akmaz y Gurkaynak 2007), también son definidos por su solubilidad en diferentes solventes, es decir, son compuestos solubles en aceites aromáticos como el tolueno, e insolubles en alcanos como el n-heptano (J. C. Petersen 1986). Debido a lo anterior es posible separarlos físicamente de los máltenos.

#### **2.1.2.2 Maltenos**

Los máltenos están constituidos por los compuestos saturados, aromáticos y resinas. Son solubles en n-heptano. Las características fundamentales de cada una de estas fracciones se detallan a continuación:

**Saturados:**

Normalmente equivalen al 5-15 %p/p del asfalto, son líquidos incoloros o parcialmente coloridos a temperatura ambiente (Corbett 1969). Presentan temperatura de transición vítrea baja, alrededor de  $-70^{\circ}\text{C}$ . Pueden contener algunas pocas cadenas lineales de n-alcános que forman cristales normalmente en una cantidad que varía de 0 a 15 %p/p de la fracción general. Su peso molecular promedio es de alrededor de 600 g/mol y son principalmente alifáticos. Tiene muy poco contenido de átomos polares o anillos aromáticos (Claudy, y otros 1992).

**Aromáticos:**

A los aromáticos también se les conoce con el nombre de *nafteno aromáticos*, es el componente más abundante del asfalto junto a las resinas, están presentes en el asfalto en cantidades que van desde 30 al 45%p/p. Lucen como un líquido de color amarillo o rojo a temperatura ambiente. Son un poco más viscosos que los saturados a la mismas condiciones debido a su mayor temperatura de transición vítrea alrededor de los  $-20^{\circ}\text{C}$ . Su estructura es ligeramente alifática con anillos aromáticos. Su peso molecular promedio esta en el orden de 800g/mol (Corbett 1969).

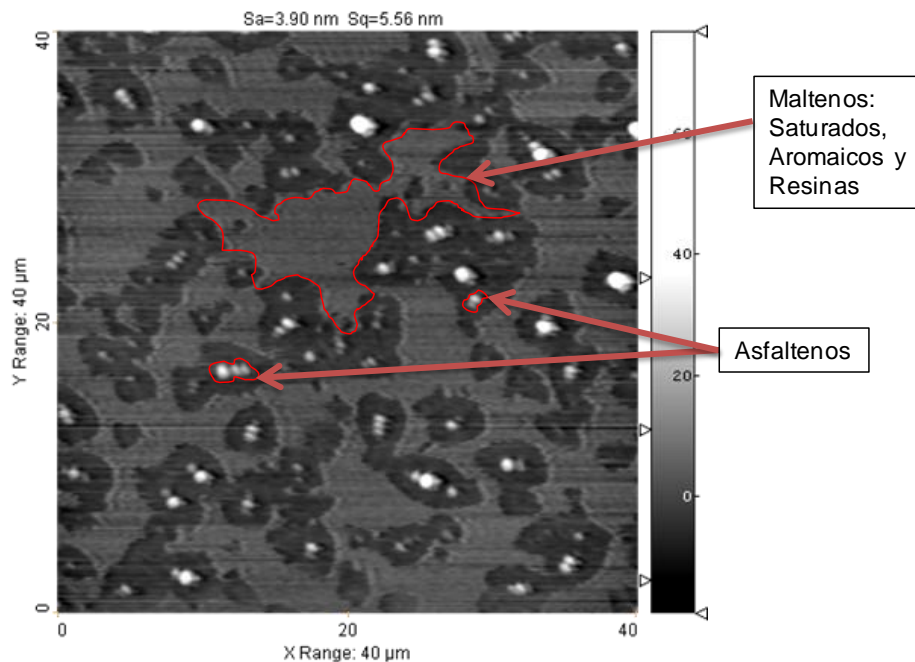
**Resinas:**

También llamadas aromáticos polares pueden estar presentes en el asfalto en cantidades de 30-45% p/p (Corbett 1969). Si los saturados y aromáticos son solamente líquidos a temperatura ambiente, las resinas conforman un sólido de color negro a dicha temperatura y no es claro si presentan o no temperatura de transición vítrea (Claudy, y otros 1992). Su composición es similar a la de los

asfaltenos, se diferencian en que las resinas presentan pesos moleculares inferiores alrededor de 1100g/mol. Pueden llegar a ser en algunos asfaltos más polares que los asfaltenos pero con menos anillos aromáticos en su estructura. Una de las características más importantes de las resinas es el hecho de que actúan como estabilizantes de los asfaltenos en la estructura del asfalto.

### **2.1.3 Estructura del asfalto**

De manera general las propiedades del asfalto dependen altamente de la naturaleza y proporción de sus constituyentes. El papel de cada fracción en su estructura y por consiguiente en sus propiedades no se ha entendido completamente, existiendo diferentes teorías que describen la estructura del asfalto a partir de sus componentes (Lesueur 2009). Desde los inicios de las investigaciones sobre el tema, se han generado dos miradas diferentes, por un lado hay estudios (Christensen y Anderson 1992; J. Petersen 1993) que han considerado al asfalto como fluido polar disperso, generando numerosos modelos que describen sus propiedades viscoelásticas basados en estructuras homogéneas. Por otro lado, estudios simultáneos a los anteriores (Dwiggins Jr 1965; Ravey, y otros 1988; Overfield, y otros 1989; Bardon, y otros 1996) han insistido en que el asfalto presenta una estructura coloidal en la cual los asfaltenos y las resinas mas polares forman micelas que se dispersan en una matriz continua formada los maltenos. Este último modelo es el único en el momento que puede explicar razonablemente las características peculiares de las propiedades del asfalto (Lesueur 2009). La figura 2.2 se presenta una imagen obtenida mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM ) la estructura coloidal del asfalto donde se señalan sus componentes.



**Figura 2.2. Estructura coloidal de un asfalto, se señalan sus constituyentes**

Dicho lo anterior, se establece la importancia de conocer la estructura del asfalto toda vez que sus cambios terminarán afectando sus propiedades en general. Además, con la adición de diferentes modificadores poliméricos también se modificará dicha estructura. Establecer estas diferencias ayudara a una mejor comprensión de los diferentes niveles de modificación generados en estos procesos y sus efectos en las propiedades finales del material.

## ***2.2 Asfaltos modificados con polímeros***

Los procesos de modificación de asfalto con polímeros son muy utilizados para lograr utilizar asfaltos que por sí solos no son muy recomendables para algunas aplicaciones, ya sea por su alta susceptibilidad térmica, por su tendencia a oxidarse prematuramente o por su alto contenido de compuestos saturados y aromáticos. La modificación de asfaltos se puede realizar mediante la mezcla simple de asfalto y polímeros a temperaturas que pueden oscilar



entre 140 a 190°C, o también buscando una reacción química entre ambos, en cualquiera de los casos, el asfalto se apropia parcialmente de las propiedades del polímero con el cual se combine.

En general, la adición de polímeros al asfalto le ha mejorado sus propiedades obteniendo óptimos rendimientos en sus aplicaciones. Asfaltos modificados con polímeros han sido utilizados con éxito en aplicaciones que requieren altas sollicitaciones mecánicas como: aeropuertos, estaciones de vehículos pesados y pistas de carreras (King, y otros 1999).

Los asfaltos modificados con la adición de polímeros presentan una mayor resistencia al agrietamiento térmico, aumentan la resistencia a la fatiga y la resistencia a deformarse permanentemente debido a que logran disminuir la susceptibilidad térmica del material, (Li, y otros 2008) aumentando así la vida útil de productos desarrollados con este tipo de materiales (García-Morales 2004). Los polímeros pueden modificar la reología del asfalto debido a sus altos pesos moleculares y a la interacción física o química de las cadenas poliméricas con los componentes del asfalto (Jin, y otros 2002). Esta modificación ha sido demostrada por diferentes análisis realizados a los asfaltos modificados que han evidenciado cambios en sus características térmicas, reológicas y morfológicas. Las características finales del asfalto modificado con polímeros dependerán del tipo y contenido de polímero, de la naturaleza del asfalto que se utiliza, y del proceso de fabricación de la mezcla. La modificación del asfalto se produce sólo cuando efectivamente hay cambios en las propiedades debido a la interacción entre el polímero y el asfalto (Hussein, y otros 2005). Los polímeros de características elastoméricas han

demostrado que aumenta la flexibilidad de los materiales asfálticos, al tiempo que aumenta su rigidez. La capacidad de mejorar el rendimiento del asfalto depende de la cantidad y del tipo de polímero, y la compatibilidad del asfalto con el polímero en la mezcla. Imágenes microscópicas muestran que los asfaltos modificados con polímeros forman sistemas multifase (Masson, y otros 2006), que generalmente contiene una fase rica en polímero y otra rica en asfaltenos no absorbidos por el polímero. Entre los polímeros utilizados están: SBS (copolímero de estireno butadieno), polietileno (PE), caucho molido de llanta (CR). Los anteriores polímeros fueron los utilizados como modificadores de asfalto en este trabajo, debido a sus diferentes características que se detallan posteriormente.

### **2.2.1 Especificaciones del pavimento, asfalto crudo y modificado**

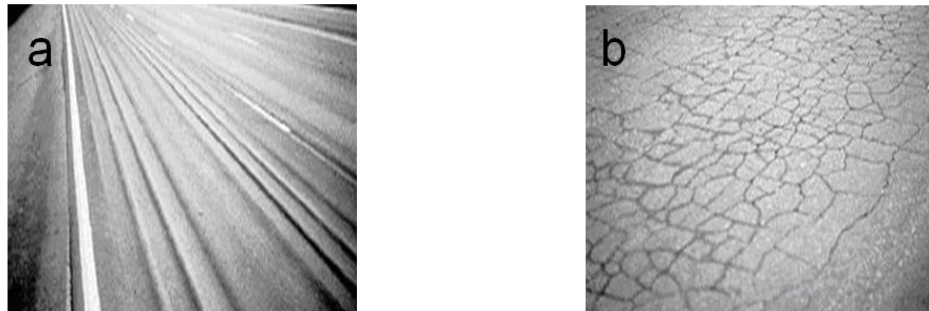
La aplicación del asfalto como aglomerante de materiales pétreos para aplicaciones viales (pavimentos) consume cerca del 85 % de la producción mundial de asfalto, cantidad estimada en cerca de 100 millones de toneladas producidas anualmente (Asphalt Institute & Eurobitumen 2011). El gran consumo de asfalto para la producción de carreteras generó que las investigaciones en gran medida fueran orientadas al estudio de mezclas asfálticas cuando están aplicadas en pavimentos.

Un ejemplo de esto es el desarrollo del programa de investigación SHRP (*Strategic Highway Research Program*) producido desde 1987 hasta 1993 en los Estados Unidos, el cual desarrolló métodos de análisis de materiales asfálticos y mezclas de asfalto basados en propiedades fundamentales del

asfalto, directamente relacionadas con el desempeño de los pavimentos en servicio. Las especificaciones resultantes fueron denominadas *Superior Performance Pavements (Superpave)* (SHRP 1994). El método *Superpave* permitió estimar el rendimiento de cualquier mezcla asfáltica, que contenga como aglomerante asfalto crudo o modificado. Esta manera de clasificar asfaltos ha brindado a lo largo de los años herramientas para la elección de mezclas de asfalto óptimas para aplicaciones con ciertas condiciones específicas, por ejemplo, de tipo mecánico o ambiental, previendo así daños en las vías causados por deformaciones permanentes, agrietamientos por fatiga. También basados en la especificaciones *Superpave* se logra cuantificar los posibles defectos del pavimento causado por el envejecimiento del asfalto y por la susceptibilidad a la humedad y la pérdida de adherencia. Las especificaciones se basan principalmente en propiedades fundamentales de ingeniería que se relacionan directamente con el comportamiento del pavimento cuando se somete a las cargas del tráfico o agentes climáticos.

La deformación permanente o ahuellamiento se caracteriza por un defecto en la sección transversal que no queda en su posición original después de la deformación. Se llama permanente porque representa la acumulación de pequeñas zonas deformadas que ocurre en cada carga. Esta deformación no se puede recuperar y por lo general se produce a altas temperaturas en los primeros años después de instalado el pavimento. El agrietamiento por fatiga es un problema resultante de la aplicación de cargas cíclicas y se produce a temperaturas ambientales intermedias. El agrietamiento térmico se produce en condiciones ambientales más adversas que por la acción del tráfico. Las grietas

surgen cuando la temperatura es muy baja y se generan contracciones en el asfalto. La Figura 2.3. muestra los principales defectos en los pavimentos de asfalto (Moraes Bringel 2007).



**Figura 2.3. a) Deformaciones permanentes; (b) Agrietamiento por fatiga o variaciones térmicas.**

Además de lo anterior, la investigación dentro del programa SHRP brindó métodos de clasificación basados en numerosos ensayos, algunos más prácticos como los utilizados para medir la penetración y el punto de ablandamiento propiedades que nos dan una idea acerca de consistencia (rigidez) y susceptibilidad térmica (variaciones de viscosidad con cambios de temperatura) del asfalto respectivamente, otros con un carácter más científico como los de tipo reológico que utilizan reómetros rotacionales de alta cizalla permitiendo hacer una completa caracterización de las propiedades viscoelásticas del asfalto.

A pesar de que la mayoría de investigaciones han estado direccionadas a predecir el comportamiento de mezclas asfálticas utilizadas en carretera también ha existido investigaciones dedicadas al estudio específico de las características química y físicas del asfalto y su relación con las propiedades viscoelásticas que a su vez se relacionen con el comportamiento de estos materiales cuando están aplicados en el pavimento. Como resultado y debido a

la complejidad del asfalto han surgido diferentes teorías, en los diferentes aspectos investigados, un ejemplo de esto es el detallado en el numeral 2.1.3 con relación a la estructura del asfalto.

Con base en lo anterior (Rajagopal y Krishnan 2003) concluyeron de manera general acerca de la naturaleza del asfalto, insistiendo en que es una mezcla de diferentes especies químicas, y sus diferentes manifestaciones del comportamiento mecánico dependen de la relación y proporción de cada una de estas especies. Las propiedades transitorias del asfalto, su envejecimiento, el cambio en su estructura interna, etc., se deben a la interacción de las diferentes especies que constituyen al asfalto. Por lo anterior, es claro que: (i) el comportamiento mecánico del asfalto en un rango de temperatura de interés es complicado y aún no es bien entendido, (ii) No hay disponible una teoría clara y completa que modele el asfalto, incluso con suposiciones conocidas que limiten información, y (iii) todos y cada uno de los aspectos necesarios para la modelación del comportamiento mecánico del asfalto requiere fusionar principios físicos y químicos.

## ***2.3 Fundamentos de la Reología***

Reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de la materia por medio del análisis de las respuestas de un material cuando es sometido a un esfuerzo o una deformación (Macosko 1994).

La deformación de un cuerpo se puede dividir en dos tipos: (i) deformación espontánea y reversible, también conocida como la elasticidad y (ii)

deformación irreversible, conocida como flujo. Los sólidos elásticos ideales responden a la aplicación de un esfuerzo a través de una deformación que es linealmente proporcional a la fuerza aplicada, y permanece mientras que el esfuerzo se mantenga. La relación entre el esfuerzo y la deformación es una medida de la elasticidad de los sólidos. Con el retiro del esfuerzo, el cuerpo deformado vuelve a su estado original. La interacción entre las fuerzas y deformación es completamente reversible.

Por el contrario, los fluidos viscosos ideales se deforman continuamente y de forma irreversible cuando son sometidos a un sistema de fuerzas, por lo tanto los cuerpos considerados idealmente viscosos exhiben un flujo, donde la velocidad de deformación es una función del esfuerzo. Un cuerpo viscoso ideal no puede mantener un esfuerzo, ya que es aliviado por el flujo. La energía de deformación se disipa en el fluido viscoso en forma de calor, es decir, no se recupera al retirar el esfuerzo.

La mayoría de los cuerpos reales, sin embargo, no se comportan ni como un sólido ni como un fluido ideal (Macosko 1994). Estos cuerpos son llamados fluidos viscoelásticos, que muestran un comportamiento mixto, donde el esfuerzo aplicado es parcialmente acumulado y en parte es disipado en forma de calor.

El estudio de la reología de los asfaltos, tiene como principal objetivo encontrar la relación entre la deformación, esfuerzo, tiempo de aplicación de la carga y la temperatura. Investigar estas propiedades es importante para entender el comportamiento del asfalto cuando se somete a esfuerzos debidos

al tráfico y las variaciones térmicas (García-Morales 2004). Varias publicaciones discuten la importancia de estudiar los límites de la linealidad de los asfaltos y sobre todo si son modificados con polímeros (Johnson, y otros 2007; Collins, y otros 1991; Loeber, y otros 1998).

Para caracterizar el complejo comportamiento reológico de los asfaltos en general se realizan medidas de viscosidad, ensayos mecánicos, dinámicos y estáticos, así como ensayos empíricos de consistencia.

### **2.3.1 Viscosidad**

Las relaciones entre el tensor de esfuerzos y las velocidades de deformación son denominadas ecuaciones reológicas de estado o constitutivas del material. La ecuación constitutiva más simple para fluidos puramente viscosos es en la que el tensor de esfuerzos es proporcional a la velocidad de cizalladura (ver Ecuación 2.1), es decir,

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}_{ij} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

La constante de proporcionalidad ( $\mu$ ) es llamada viscosidad Newtoniana o simplemente viscosidad. Este parámetro representa la resistencia al flujo a dejarse deformar. Cuanto mayor sea la viscosidad de un material, mayor es su resistencia al flujo. Los fluidos que obedecen a la ecuación 2.1, es decir, tienen una viscosidad constante se denominan fluidos newtonianos. Estos materiales presentan la misma resistencia al flujo, independientemente de los esfuerzos o de las deformaciones aplicadas. Cuando se tienen velocidades de cizalladura diferentes y la relación entre  $\tau$  y  $\dot{\gamma}_{ij}$  no es una constante se considera una

viscosidad no newtoniana ( $\eta$ ). Y los fluidos que describan este comportamiento son llamados no newtonianos.

El asfalto presenta esencialmente un comportamiento de un fluido newtoniano a temperaturas superiores a 60°C (Schweyer 1973) y tiene un valor de viscosidad independiente de la velocidad de deformación. Sin embargo, Los asfaltos modificados con polímeros, se comportan, en general, como fluidos no newtonianos y presentan características pseudoplásticas (Hussein, y otros 2005). Si se considera un rango de temperatura entre -40°C a 100°C, el asfalto puro presentaría las siguientes transiciones: solido vítreo, fluido viscoelástico y fluido newtoniano. La razón de estos cambios se atribuye a los cambios estructurales internos del material con respecto a la temperatura y a los tiempos de sostenimiento de carga. Esta descripción ayuda a comprender la relación en la que la composición química afecta a la estructura interna de la materia lo que es fundamental entender a la hora de empezar un estudio desde el punto de vista reológico (Overfield, y otros 1989).

Las medidas de viscosidad a elevadas temperaturas son necesarias para determinar las temperaturas de mezclado y compactación en el caso de las mezclas asfálticas utilizadas en pavimentos o para tener control de los procesos que necesariamente utilicen asfalto a elevadas temperaturas. Por otra parte si se conoce la temperatura en la cual el material asfáltico va a ser utilizado en su aplicación final, es conveniente también conocer su viscosidad a dicha temperatura pues de forma indirecta se podría evaluar su resistencia a las deformaciones plásticas (Filippova, y otros 2000).



### 2.3.2 Ensayos mecánicos y dinámicos

Los métodos más adecuados para valorar el comportamiento viscoelástico de los asfaltos son los denominados ensayos dinámicos. En ellos, se impone generalmente una deformación sinusoidal de amplitud constante y se mide el esfuerzo de reacción o tensión resultante, que es igualmente de forma sinusoidal pero sin estar en fase con la deformación, sino que la precede en un cierto ángulo. Esto es debido a que el esfuerzo es la resultante de dos componentes, una elástica en fase con la deformación y otra viscosa desplazada noventa grados. Por tanto, el módulo dinámico o módulo complejo  $G^*$  es la suma vectorial de un módulo elástico o de almacenamiento  $G'$  y de un módulo viscoso o de pérdidas  $G''$  (ver Ecuación 2.2).

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \text{ (Ecuación 2.2)}$$

El módulo complejo ( $G^*$ ) puede ser relacionado con la resistencia del material a deformarse en un rango de velocidades de cizallamiento y el ángulo de fase ( $\delta$ ) proporciona información sobre la relación entre la respuesta viscosa y elástica durante el proceso de cizallamiento (ver ecuación 2.3) (Macosko 1994). Un módulo complejo alto representa alta rigidez del material. El desfase  $\delta$  es una medida del comportamiento viscoelástico del material. Para materiales completamente elásticos, no hay retraso entre el esfuerzo cortante aplicado y la deformación obtenida, y  $\delta$  es igual a  $0^\circ$ . Para materiales totalmente viscosos, la deformación se hace totalmente obsoleta y el valor de  $\delta$  es  $90^\circ$ . Materiales viscoelásticos, tales como el asfalto, tienen un ángulo de fase que varía entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$ , dependiendo de la temperatura, generando una combinación de las

respuestas y viscosas y elásticas. A temperaturas altas,  $\delta$  tiende a  $90^\circ$ , y en bajas temperaturas a  $0^\circ$ .

$$\tan \delta = G'/G'' \text{ (Ecuación 2.3)}$$

$G^*$  en general proporciona una medida de la resistencia total a la deformación cuando el asfalto se somete a una carga. La variación del módulo complejo y de sus componentes (elástica y viscosa) con la temperatura, en el intervalo de frecuencias al que están sometidos los asfaltos durante su ciclo de vida, pueden ser evaluados por el comportamiento reológico en condiciones similares a las de servicio; sin embargo, la complejidad y elevado costo de los equipos dinámicos causan que la medida de estas propiedades no sean de uso habitual.

No obstante es necesario señalar que este tipo de ensayos será cada vez de uso más frecuente, y de hecho han sido recogidos en las especificaciones de asfalto elaboradas en el programa (SHRP 1994) mencionado anteriormente. Por ejemplo, en dicho programa se establece un equipo dinámico para asfaltos, denominado reómetro de cizallamiento dinámico (DSR), en el que se determina el módulo complejo  $G^*$  y el ángulo de fase  $\delta$ .

Con base en estas medidas se exige valores límite que evitan deformaciones plásticas tempranas en los pavimentos, por ejemplo, el valor de la relación  $G^*/\sin \delta$  del asfalto crudo debe ser mayor a 1 kPa a la temperatura ambiental máxima, a la cual el pavimento vaya a ser instalado, y el mismo parámetro también debe ser mayor de 2,2 kPa después del asfalto ser

envejecido mediante el ensayo denominado *Rolling Thin-Film Oven test* (RTFO) descrito en detalle en la norma (ASTM D2872 2004).

En la figura 2.4, la línea señalada por la flecha representa el comportamiento típico del modulo complejo ( $G^*$ ) en un rango de frecuencias. Los parámetros dentro de la figura fueron propuestos por (Christensen y Anderson 1992) cuyo modelo se presenta en la ecuación 2.4. Mundialmente este es uno de los modelos más utilizados como se ha evidenciado en estudios del comportamiento de esta variable reológica en múltiples trabajos (Da Silva, y otros 2004; García-Morales, y otros 2004; Afanasjeva y Puello 2009).

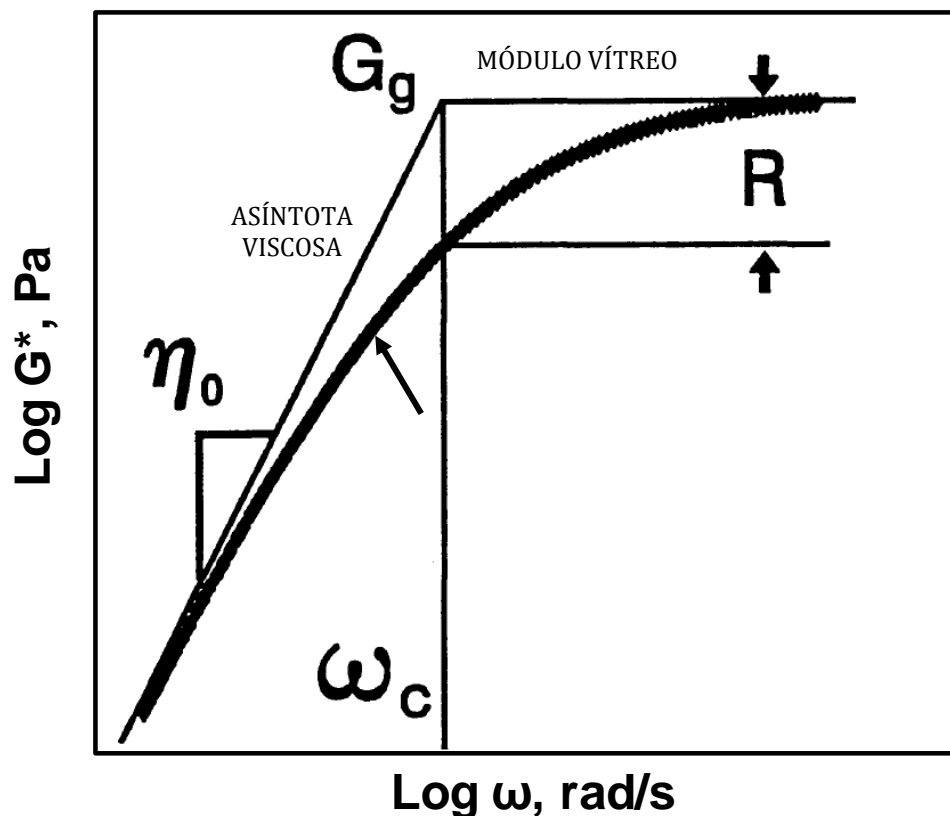


Figura 2.4. Curva maestra típica del asfalto. Se indican parámetros importantes.

$\eta_0$  es la viscosidad en estado estable o viscosidad Newtoniana, representa la pendiente de la asíntota viscosa a bajas frecuencias o cuando el ángulo de

fase  $\delta$  se aproxima a  $90^\circ$ , este valor es característico de cada asfalto. Por su lado  $G_g$  es el módulo vítreo del asfalto, es decir, es el valor del módulo a temperaturas bajas o altas frecuencias, el módulo vítreo normalmente es asumido como 1 GPa cuando el asfalto es sometido a esfuerzos de cizalla.

$$G^*(\omega) = G_g \left[ 1 + \left( \frac{\omega_c}{\omega} \right)^{\frac{\log 2}{R}} \right] - \frac{R}{\log 2} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Los parámetros  $\omega_0$  y  $R$  son los que en últimas van a definir el carácter viscoelástico del material según este modelo, Siendo  $\omega_0$  la frecuencia de transición, en la cual el módulo  $G'$  y  $G''$  son iguales, es decir, el asfalto pasa de un estado viscoso a un estado vítreo o viceversa. Generalmente en los asfaltos esta frecuencia es aproximadamente igual al punto donde la asíntota viscosa se intercepta con el módulo vítreo. Por último, el parámetro  $R$  es la diferencia entre el módulo vítreo ( $G_g$ ) y el módulo complejo ( $G^*$ ) en la frecuencia de transición ( $\omega_0$ ).  $R$ , denominado índice reológico, indica que tan pronunciada es la pendiente de la asíntota viscosa, se relaciona con la dependencia del asfalto a la velocidad de aplicación del esfuerzo.

## 2.4 Polímeros

Los polímeros en principio son utilizados para modificar las propiedades del asfalto y que de alguna manera los cambios se vean reflejados en el mejoramiento del comportamiento cuando son utilizados en sus diferentes aplicaciones. Para una mejor comprensión de los mecanismos de interacción entre los componentes del asfalto y las moléculas poliméricas es significativo

identificar las características del polímero adicionado, además se debe tener en cuenta que polímeros de tipo elastoméricos o de tipo termoplástico han sido utilizados como modificadores de asfalto y ambos han mejorado sus propiedades (Yildirim 2007).

## 2.4.1 Modificación de asfalto con elastómeros.

### 2.4.1.1 Estireno Butadieno Estireno (SBS)

Numerosos estudios han coincidido en que adicionarle SBS (ver figura 2.5) al asfalto efectivamente mejora sus propiedades (Stangl, y otros 2007; Lucena, y otros 2004; Burak, y otros 2007; Jian-Shiuh, y otros 2002). Dichas mejoras se ven reflejadas en el incremento del componente elástico ( $G'$ ) del asfalto reduciendo el componente viscoso ( $G''$ ). Brindando una mejor recuperación elástica después de retirar un esfuerzo. También se reduce la susceptibilidad térmica del material incrementando su resistencia especialmente a temperaturas ambientales altas. La figura 2.5 representa un esquema de la macromolécula del estireno-butadieno-estireno.

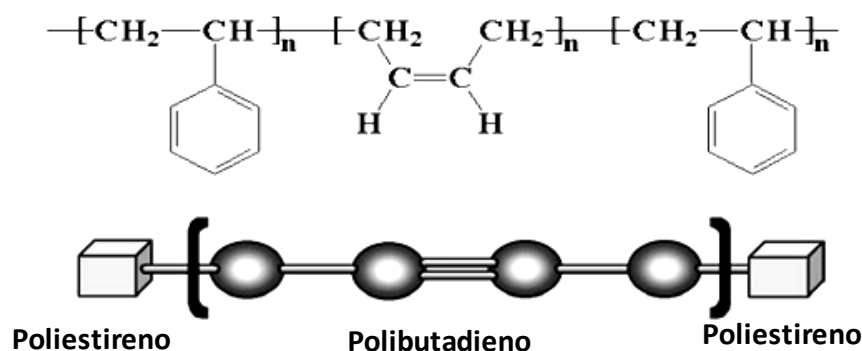


Figura 2.5. Estructura física molecular y su representación del SBS

El grupo estireno-butadieno le proporciona al asfalto un aumento de su rigidez, en la resistencia al agrietamiento a bajas temperaturas y un aumento en las propiedades de adherencia que favorece las mezclas utilizadas en pavimentos. El SBS se añade usualmente en el rango de 3-9% p/p de la mezcla (Soenen, y otros 2006).

Dependiendo de la naturaleza del asfalto y del polímero, la morfología de la mezcla varia, se puede formar una fase continua de asfalto con partículas de SBS dispersas o una fase continua de polímero con asfalto disperso en forma de glóbulos o dos fases continuas entrecruzadas (Yildirim 2007). El polímero y el asfalto forman una red tridimensional que proporciona un aumento en el modulo complejo ( $G^*$ ). Algunas veces puede ocurrir una separación entre el polímero y el asfalto debido a la dificultad de compatibilizar las especies y obtener materiales homogéneos. Por lo tanto, para modificar algunos asfaltos, sobre todo los que carecen de aceites aromáticos, necesitan utilizar agentes químicos de acoplamiento con características aromáticas.

Entre los tipos de copolímeros SBS existentes los más utilizados son los de tipo lineal y de tipo radial. El copolimero SBS lo constituyen grupos estireno con temperatura de fusión alrededor de  $90^{\circ}\text{C}$ ) y regiones de polibutadieno con temperatura de transición vítrea alrededor  $-90^{\circ}\text{C}$  Por lo tanto puede ser utilizado tanto en las regiones de baja temperatura como en climas cálidos. A temperaturas más altas, por encima del punto de ablandamiento del asfalto el SBS se mantiene solido formando una malla circundante que contiene y aglutina al fluido manteniendo la consistencia de la mezcla, evitando que se presente flujo viscoso. Además, a temperaturas muy bajas, en el que el asfalto

se comportaría como un sólido frágil el copolímero SBS brinda elasticidad a la mezcla.

#### **2.4.1.2 *Caucho molido proveniente de llantas.***

El caucho molido de llanta fue el primer polímero que se utilizó como modificador del asfalto aunque inicialmente el objetivo de este proceso fue más buscar una salida viable a las grandes cantidades de llantas desechadas que se acumulaban en depósitos, buscando un beneficio ecológico. Sin embargo, el caucho molido de llanta tiene propiedades capaces de modificar el asfalto como se ha demostrado en diferentes estudios (Osman y Cengiz 2008) (Rafat, Jamal y Inderpreet 2007). La adición de caucho molido de llanta se puede realizar por técnicas diferentes que incluyen procesos en seco o en húmedo. Estas mezclas pueden también contener aditivos o modificadores adicionales como, diluyentes, cales, aceites etc. (Frantzis 2003). En el proceso en seco las partículas de caucho representan del 0.5 a 3.0%p/p de la mezcla. En cambio, el proceso en húmedo la cantidad de caucho molido de llanta puede llegar hasta el 20% p/p del total del asfalto utilizado. El proceso en seco utiliza 2 a 4 veces menos caucho molido de llanta (CR) que la técnica en húmedo.

#### **2.4.2 Modificación de asfalto con polímeros termoplásticos.**

##### **2.4.2.1 *Polietileno (PE)***

El trabajo de los elastómeros sobre el asfalto se evidencia en el aumento en el comportamiento elástico del asfalto volviéndolo más dúctil, pero en general poseen rigidez reducida. Los termoplásticos mejoran efectivamente la dureza del asfalto y también reducen la susceptibilidad térmica del asfalto, factor

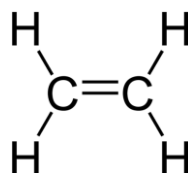
trascendental especialmente en altas temperaturas de servicio, evitando deformaciones permanentes. Uno de los termoplásticos más utilizados para la modificación de asfalto es el polietileno.

El Polietileno pertenece a un grupo de polímeros conocidos como poliolefinas. Existen varios tipos de polietileno, entre los más comunes están los de alta (PEAD) y baja densidad (PEBD). Los polietilenos de alta densidad se utilizan cuando la aplicación exige principalmente de una adecuada rigidez, resistencia y tolerancia al calor. En cambio los polietilenos de baja densidad se utilizan en aplicaciones que exige alta resistencia al impacto y ductilidad (Murphy, y otros 2000).

Diferentes investigaciones (Giovanni, y otros 2005; Hussein, y otros 2005; Rafat, y otros 2008) han utilizado tanto PEAD como PEBD para modificar asfalto, sin embargo el mayor inconveniente que han encontrado es su incompatibilidad con el asfalto debido principalmente a que las macromoluculas del polímero presentan gran peso molecular y por ende altas viscosidades, inhibiéndose de interaccionar con los componentes del asfalto por la poca miscibilidad entre ambos. Esta situación hace que el asfalto cuando es mezclado con polietileno, en su estructura contenga fases de éste en forma de glóbulos afectando las propiedades de la mezcla. Para lograr una mezcla homogénea entre ambos se han adicionado compatibilizantes que ayudan a enlazar las cadenas del polímero con los componentes de la mezcla (Pérez-Lepe, y otros 2003; Fawcetta, y otros 1998).



La necesidad de utilizar agentes compatibilizantes en las mezclas de asfalto con polímeros de polietileno hace que este proceso sea dispendioso entre otros por el aumento de los tiempos de mezcla, razón por la cual se utiliza polietilenos de tipo oligómero con pesos moleculares inferiores al polímero (Edwards, Tasdemir y Isacson 2007). Es decir una macromolécula de polietileno en promedio posee un peso molecular  $1 \times 10^6$  g/mol mientras que una cera de polietileno le corresponde en promedio  $2 \times 10^3$  g/mol, este último peso puede llegar a ser similar al de los componentes que constituyen el asfalto facilitando la interacción entre las moléculas de polietileno y los componentes del asfalto. Ambos materiales poseen la misma naturaleza química pues es el mismo monómero (ver figura 2.6), varía en el grado de polimerización de ambos materiales.



**Figura 2.6. Monómero etileno**

La adición de cera de polietileno (CPE) se utiliza como mejorador de flujo (reductor de la viscosidad) a temperaturas elevadas, La CPE como mejorador de flujo le brinda ayuda a una mejor permeabilidad del asfalto con los agregados pétreos cuando van a ser utilizados en aplicaciones viales. (arriba de  $80^{\circ}\text{C}$ ). El principal propósito de esta adición es el de reducir la temperatura de mezclado del asfalto con el objeto de reducir el consumo de energía y las emisiones (humo y volátiles de alquitrán) (Edwards, y otros 2007). Sin embargo, la adición de cera puede ser perjudicial para el asfalto a temperaturas

bajas, pues se aumenta la susceptibilidad al agrietamiento y pierde propiedades de adhesión. (Pérez-Lepe, y otros 2003).

## ***2.5 Generalidades de las principales técnicas de caracterización utilizadas***

### **2.5.1 Técnicas espectroscópicas**

#### ***2.5.1.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)***

El espectro infrarrojo de un compuesto químico es considerado una de sus propiedades físico-químicas más características, por esto, la espectroscopia en la región del infrarrojo tiene una amplia aplicación en la identificación de compuestos químicos. Otra aplicación importante de la técnica de infrarrojo es el análisis cuantitativo de mezclas de varios compuestos, por ejemplo, la medición del contenido de polímero en un asfalto modificado.

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una herramienta eficaz para determinar los grupos funcionales y establecer el arreglo de la estructura de los compuestos, permitiendo también obtener completamente el espectro vibracional de las moléculas. Esta técnica estudia la interacción de la radiación electromagnética en la región infrarroja y la materia, analizando las transiciones normales de las vibraciones moleculares.

## **2.5.2 Análisis térmico**

### **2.5.2.1 Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC)**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede definir como una técnica que mide las temperaturas y el flujo de calor asociados con las transiciones de los materiales en función de la temperatura y el tiempo. Tales mediciones proporcionan información cualitativa y cuantitativa sobre los cambios físicos y químicos que se involucran en el proceso endotérmico (absorción de calor), o exotérmico (desprendimiento de calor). O cambios en la capacidad calorífica (Memon y Chollar 1997). El DSC puede proporcionar información sobre características y mediciones específicas tales como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalización, punto de fusión y ebullición, calor específico, oxidación, pureza del material, estabilidad térmica, cinética de reacciones y otras.

El MDSC le agrega a la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) una onda sinusoidal superpuesta a la línea de calentamiento convencional modulándola, lo que permite separar e identificar procesos que ocurren en un mismo rango de temperatura como transiciones vítreas de transiciones de fase. Además mediante el uso de esta técnica se puede de manera fácil diferenciar efectos provocados por la línea base de transiciones reales. También permite evaluar la cinética de formaciones nano-estructurales dentro del asfalto dando información única sobre cómo propiedades en el asfalto evolucionan respecto a la temperatura (Kriz, y Otros 2007). Esto es importante para el análisis del rendimiento a baja temperatura del asfalto,

temática que debe ser considerada cuando estos materiales van a ser aplicados en temperaturas ambientales alrededor de cero grados.

Durante el programa (SHRP 1994) se observó un endurecimiento físico del asfalto a bajas temperaturas relacionado con un colapso del volumen libre del material que a su vez se relaciona con los cambios de fase registrados por DSC.

### **2.5.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

Uno de los inconvenientes principales que no ha permitido estudiar el asfalto crudo y modificado a escalas nanométricas radica en su naturaleza opaca y en sus propiedades adhesivas, las cuales han dificultado el uso de técnicas de microscopia óptica y electrónica. Estudios basados en estas técnicas recopiladas por (Loeber, y otros 1995) sólo han logrado identificar la presencia de los constituyentes del asfalto así como conocer la dispersión de los polímeros en la mezcla, pero en ningún caso han sido suficientes para establecer de manera clara los fenómenos que ocurren a escalas moleculares y atómicas entre el asfalto y los polímeros modificadores.

Por lo anterior (Loeber, y otros 1995) proponen el uso de un microscopio de fuerza atómica (AFM) para el análisis de asfaltos. Esta técnica que (Garcia y Pérez 2002) aseguran que es una herramienta importante para el estudio de la estructura de materiales a niveles micro y nanométricos, la cual se basa en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, es capaz de proporcionar imágenes de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Convirtiéndose en una interesante herramienta para el estudio nano

estructural de asfaltos modificados. Estudios basados en mediciones mediante AFM sobre asfaltos crudos elaborados por (Masson, Leblond y Margeson 2006) (Jäger, y otros 2004) han logrado observar fases en el asfalto que con otras técnicas no ha sido posible, demostrando la ventaja del AFM sobre otras prácticas convencionales de microscopía.

### **3 ESTUDIO DE ASFALTO CRUDO**

Como se presentó en el capítulo anterior, las propiedades del asfalto, en general, dependen de la naturaleza de sus constituyentes, que a su vez son propias del origen del crudo del cual se obtiene. La condición heterogénea de su composición hace que el asfalto deba ser primero estudiado en estado crudo con el propósito de conocer su naturaleza y sus propiedades. Además, identificar las características del asfalto crudo permite evidenciar cambios de éstas después de ser sometidos a procesos de modificación con diferentes polímeros, circunstancias que permitirán establecer la influencia de los modificadores poliméricos en las propiedades iniciales del asfalto.

Este capítulo contiene la metodología experimental utilizada para identificar características de índole térmicas, reológicas, químicas y morfológicas del asfalto crudo utilizado en este trabajo. Además se analizan los resultados de las propiedades evaluadas y se finaliza con conclusiones derivadas de dichas observaciones.

#### ***3.1 Metodología experimental***

##### **3.1.1 Material**

Como material base para la modificación con polímeros se utilizó un asfalto con un grado de penetración 80/100, esto significa que el asfalto posee una penetración entre un rango de 80 a 100 décimas de milímetro (ver 3.2.1). Este material es de origen colombiano, fabricado en la refinería de Barrancabermeja

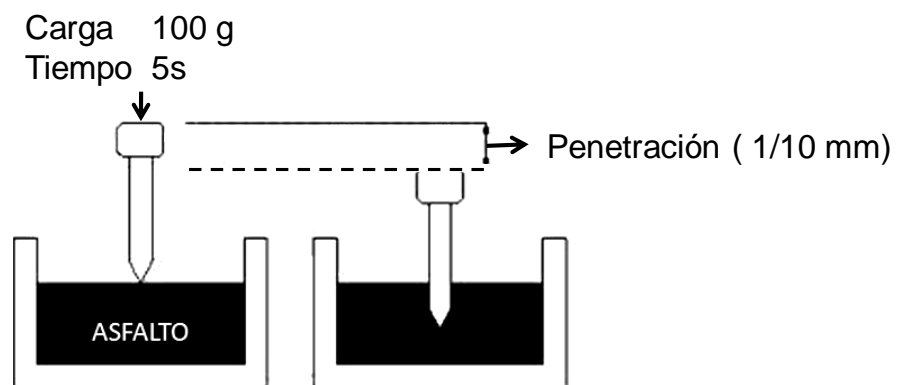
que pertenece a Ecopetrol. El asfalto utilizado en todo el trabajo provino de un solo lote de producción, se almacenó alrededor de 20kg, cantidad suficiente para el desarrollo del estudio. Utilizar un mismo asfalto elimina factores como variaciones en las características del asfalto crudo que repercutirían en los resultados de las propiedades finales de las mezclas.

### **3.2 Métodos de caracterización**

Para los diferentes análisis se utilizaron ensayos contenidos en las normas ASTM y otros que fueron desarrollados mediante distintas técnicas instrumentales, ambos permitieron determinar características térmicas, químicas, reológicas y morfológicas al asfalto crudo.

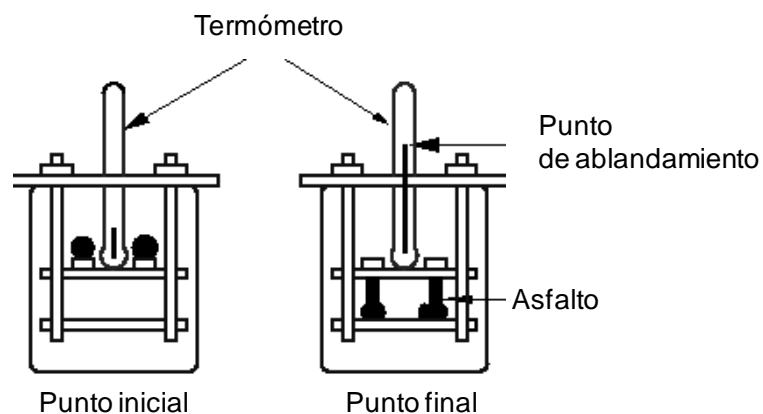
#### **3.2.1 Medición de la penetración y punto de ablandamiento**

El procedimiento utilizado para hallar la penetración del asfalto utilizado en este trabajo está estipulado en la norma (ASTM D5, 2006). En general este ensayo consiste en medir la profundidad que una aguja estandarizada penetra cuando es sometida a una carga de 100g durante 5s (ver figura 3.1) a una temperatura de 25°C. La longitud que la aguja penetra al asfalto se expresa en unidades de 0,1mm (*décimas de milímetro*, dmm) y se conoce como penetración (Pen) del material



**Figura 3.1. Esquema del ensayo de penetración.**

De igual modo que el anterior proceso, el punto de ablandamiento del asfalto crudo fue determinado utilizando un procedimiento descrito en la norma (ASTM D36, 2009). Método conocido como anillo y bola, el cual consiste en situar una bola de acero en la superficie de un anillo relleno con la muestra de asfalto, luego se introduce en un baño que se calienta con una velocidad  $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$  (Ver figura 3.2). La temperatura a la cual la bola cae una distancia de 25.4mm (1") se conoce como temperatura o punto de ablandamiento (PA) del asfalto.



**Figura 3.2. Esquema del ensayo utilizado para hallar el punto de ablandamiento.**



### **3.2.2 Evaluación de características químicas.**

Identificar y cuantificar especies químicas contenidas en el asfalto permite establecer la influencia de éstas en su morfología, que es una característica superficial de los materiales que afecta directamente sus propiedades como se ha demostrado en diferentes estudios (Li y Sundararaj 2009; Potente, y otros 2000). Además, mediante un análisis químico se puede conocer el contenido S.A.R.A del asfalto. El análisis del fraccionamiento S.A.R.A puede ser relacionado con el carácter visco-elástico del asfalto pues al clasificar los componentes del asfalto de acuerdo a su afinidad química también resultan separados de acuerdo a su viscosidad.

En este trabajo se utilizó la técnica de espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), para obtener información sobre el contenido de grupos funcionales característicos del asfalto, como son los grupos carbonilo (C=O), grupos sulfóxido (-S=O) e hidroxilo (-OH). (Lamontagne, y otros 2001). Con el propósito de identificarlos y establecer cambios de estos en las posteriores modificaciones con polímeros. Para un análisis más adecuado se utilizó espectroscopia de reflexión interna o espectroscopia total atenuada (ATR). Esta es una técnica utilizada para facilitar la obtención de espectros infrarrojos de muestras densas, tales como el asfalto, que no pueden ser analizados fácilmente por métodos estándar, como pastillas o películas. El principio de este tipo de espectrometría se basa en el hecho de que cuando un haz de radiación pasa a través de un medio más denso (cristal del ATR) a un medio menos denso (muestra), se produce reflexión.

Para los análisis se utilizó un equipo Perkin Elmer, modelo Spectrum one acoplado a un ATR, utilizando un barrido de frecuencias de 4000 a 400cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4cm<sup>-1</sup>.

Además de los análisis mediante FTIR-ATR, una cantidad suficiente de asfalto fue enviada a la Corporación para la Investigación y Desarrollo en Asfaltos en el Sector Transporte e Industrial (CORASFALTOS) con el fin de someterla a un análisis de composición química, o fraccionamiento SARA, mediante cromatografía líquida de capa delgada. Los resultados y el análisis de dicho ensayo se muestran posteriormente en los resultados de este capítulo (ver 3.3.2.2.).

### **3.2.3 Evaluación de propiedades térmicas.**

El objetivo de estudiar las características térmicas al asfalto fue determinar los valores de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). En general, la  $T_g$  se relaciona con la rigidez, la polaridad, el peso molecular y la aromaticidad de las estructuras moleculares del asfalto (Petersson y Gustafson 2008). Identificar transiciones vítreas en el asfalto permite estimar las temperaturas por debajo de las cuales el asfalto es frágil o presenta fases amorfas con éste comportamiento, que en ambos casos se reflejará en una baja resistencia al agrietamiento del material.

Pruebas mediante calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC) se le realizaron al asfalto para establecer transiciones causadas por la temperatura. Las mediciones fueron realizadas mediante la utilización de un equipo TA Instruments Universal V4.2E con un sistema de enfriamiento de

nitrógeno. Para las pruebas se utilizó una cantidad de material entre 10 a 20mg introducida en recipientes herméticos de aluminio. El rango de temperatura evaluado comienza en -90 hasta 150°C. La tasa de calentamiento utilizada fue de 10°C/min. Como es sugerido por algunos investigadores (Claudy, y otros 1992) a todas las muestras se les realizó un barrido térmico antes de empezar a medir, con el fin de eliminar posibles asociaciones entre las moléculas del asfalto originados por procesos térmicos anteriores a la recepción del material, estableciendo un estado inicial térmico igual para todas las muestras.

### **3.2.4 Propiedades reológicas.**

Para obtener información acerca de las características reológicas del asfalto se determinó el módulo complejo  $G^*$ . Como sugiere Loeber et al. (1998)  $G^*$  es un parámetro reológico que brinda información de la resistencia que presenta el asfalto al ser deformado por cizalladura, dando información de la rigidez del material. Estos ensayos se realizaron en un reómetro rotacional Kinexus con una geometría de platos paralelos de 20mm de diámetro. Las pruebas fueron realizadas en modo de esfuerzo constante ( $\tau = 1\text{Pa}$ ) con un barrido de frecuencia angular que iba desde  $1 \times 10^{-2}$  hasta  $1 \times 10^2 \text{rad/s}$  y una temperatura constante de 40°C. Esta temperatura se eligió pues asemeja una temperatura ambiental media-alta a la que puede estar sometido el asfalto cuando está aplicado en determinada aplicación. Finalmente, se obtuvieron parámetros de las curvas  $G^*$ , según el modelo reológico propuesto por (Anderson, y otros 1994), uno de los más utilizados en la literatura (Da silva, y otros 2004). Los parámetros obtenidos fueron la frecuencia de transición ( $\omega_0$ ) y el índice reológico (R).

### **3.2.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM)**

La morfología del asfalto se identificó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Uno de los inconvenientes principales que no ha permitido estudiar la morfología del asfalto radica en su naturaleza opaca y en sus propiedades adhesivas, las cuales han dificultado el uso de técnicas de microscopia óptica y electrónica para el análisis superficial del asfalto.

Por lo anterior (Loeber, y otros 1995) propusieron el uso de un microscopio de fuerza atómica (AFM) para el análisis de asfaltos. Esta técnica que Garcia y Pérez (2002) aseguran es una herramienta importante para el estudio de la estructura de materiales a niveles micro y nanométricos, fundamentada en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, es capaz de proporcionar imágenes de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Convirtiéndose en una interesante herramienta para el estudio estructural tanto de asfaltos crudos como modificados.

#### **3.2.5.1 Preparación de muestras para AFM**

Para las mediciones mediante AFM se procedió a depositar alrededor de 1g de asfalto en un portaobjetos de vidrio. Luego fue llevado a un horno a 70°C durante un minuto. Temperatura y tiempo suficientes para obtener un asfalto viscoso que fue útil para conformar superficies lisas que fueran aptas para las mediciones. Las muestras de asfalto se dejaron reposar en condiciones ambientales de ensayo durante 24h antes de proceder con la medición.

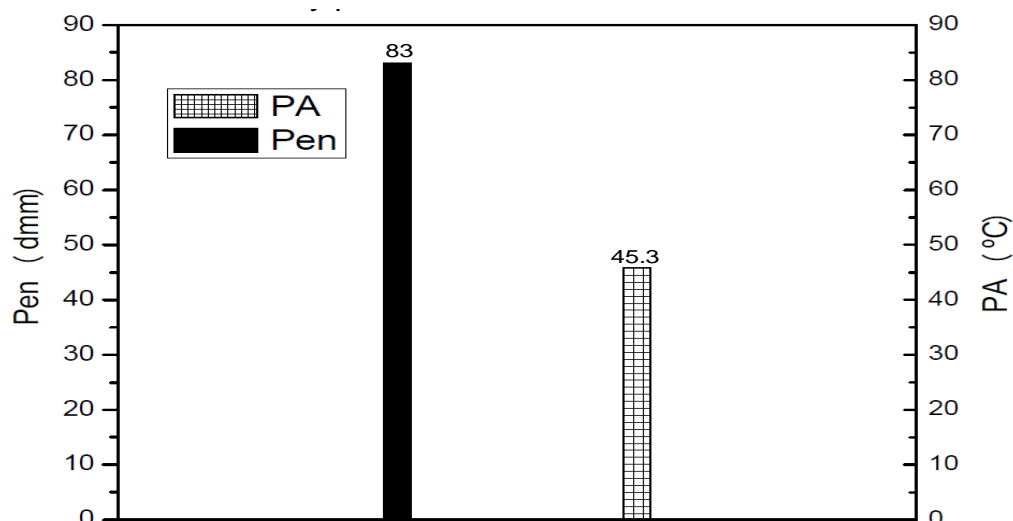
### **3.2.5.2 Equipo de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

Las imágenes AFM se obtuvieron mediante la utilización de un instrumento Nanosurf Easyscan2, operando en el modo AFM-NC (fuerza atómica en no contacto), utilizando sondas Vistaprobes T190 de Silicio con forma de viga simple, con una frecuencia de resonancia de 190kHz y constante de resorte nominal de 48N/m.

## **3.3 Resultados y Discusión**

### **3.3.1 Penetración y Punto de Ablandamiento**

En la figura 3.3 se muestran los valores medidos de penetración (Pen) y punto de ablandamiento (PA) del asfalto crudo. El asfalto utilizado en este trabajo tiene una penetración de 83dmm. Generalmente, el rango de penetración de los diferentes asfaltos utilizados mundialmente en aplicaciones ingenieriles oscila entre 30 a 200dmm, un número de penetración alto (> 100dmm) caracteriza un asfalto blando, mientras que un número bajo (< 30dmm) corresponde a un asfalto duro (Lesueur 2009). Bajo las anteriores condiciones, el valor de penetración obtenido infiere que este es un asfalto con características cercanas a un asfalto blando.



**Figura 3.3. Penetración y punto de ablandamiento del asfalto crudo**

Por otra parte, se determinó que el asfalto crudo presenta una temperatura de ablandamiento de 45.3°C. El rango de temperaturas de ablandamiento en asfaltos comerciales está entre 35 a 65°C. Un asfalto duro esta cerca de los 60°C mientras que asfaltos blandos, susceptibles a la temperatura, presentan valores de PA alrededor de 40°C. Al igual que la penetración, el valor obtenido en esta medición es característico de asfaltos poco rígidos.

Asfaltos poco rígidos y altamente susceptibles a la temperatura, es decir, que disminuyen de manera amplia su viscosidad con pequeños incrementos de temperatura son propensos a presentar fallas como agrietamientos a bajas temperaturas (alrededor de 0°C) y deformaciones permanentes a temperaturas ambientales media-altas (30 a 45°C) cuando son utilizados en sus diferentes aplicaciones.

Diversos estudios (Traxler, 1947; Van Der Poel, 1954) enfocados a relacionar valores de penetración y punto de ablandamiento con propiedades

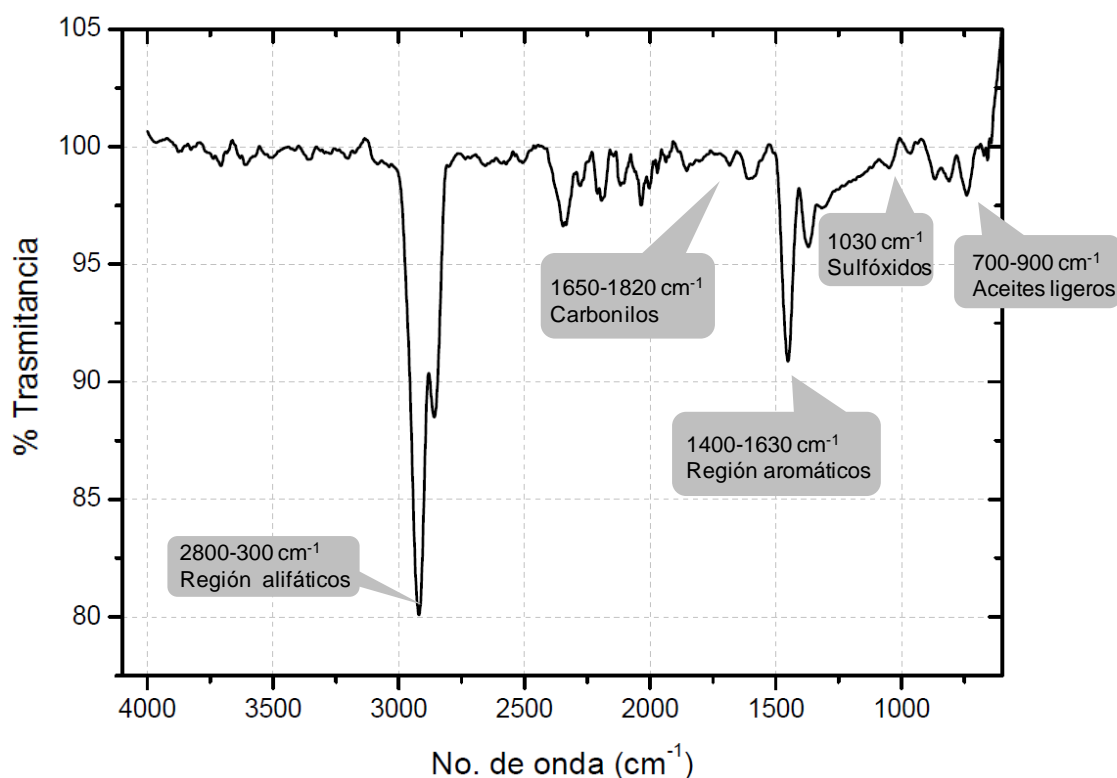
intrínsecas del asfalto han sido eficaces en algunos casos para el diseño de pavimentos pero en otros no son acertados debido a la variabilidad que pueden presentar diferentes asfaltos. Sin embargo y a pesar de la dificultad de interpretar los resultados en términos racionales, ambos comportamientos son comúnmente estudiados porque brindan una idea de la característica del asfalto respecto a su rigidez y su susceptibilidad térmica. Ambas características se harán óptimas si se disminuye la penetración y se aumenta el punto de ablandamiento del asfalto que es lo que se busca generalmente con la adición de polímeros.

### **3.3.2 Características químicas**

#### **3.3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

Los picos o bandas características del asfalto crudo en el espectro FTIR se indican en la figura 3.4. Estas asignaciones de picos son asociados a características estructurales o funcionales de los componentes que constituyen el asfalto (Lamontagne, y otros (2001); Afanasjeva y Puello (2009)). Los picos formados entre  $2800$  a  $3000\text{cm}^{-1}$  son típicos de vibraciones a tensión de cadenas alifáticas, presentes en su mayoría en compuestos saturados. Las bandas entre  $1650$ - $1820\text{cm}^{-1}$  atribuidas a grupos carbonilo  $\text{C}=\text{O}$ . La región entre  $1400$ - $1630\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ , relacionada con vibraciones de compuestos con anillos aromáticos, al igual que las bandas señaladas en la figura entre  $700$  a  $900\text{cm}^{-1}$  (aceites ligeros), ambas relacionadas con asfaltos de características aromáticas. Estos materiales son altamente susceptibles a la temperatura y a presentar cambios prematuros en su estructura debido a envejecimiento por

oxidación, fenómeno que presenta el asfalto por interacción con el ambiente cuando está en servicio en alguna de sus aplicaciones. (Masson, y otros 2001). Por último están presentes en el asfalto señales en  $1030\text{cm}^{-1}$  atribuidas al grupo funcional S=O.



**Figura 3.4. Señales características del asfalto crudo obtenidas mediante FTIR**

Cada una de las anteriores señales es generada por grupos funcionales iguales, contenidos en los numerosos compuestos orgánicos que componen el asfalto. Sin embargo, estos compuestos son generalmente disimiles en características como: estructura, peso molecular, aromaticidad y polaridad. A pesar de esta limitante, la técnica FTIR es comúnmente utilizada para identificar formaciones y cambios en los principales grupos funcionales del asfalto crudo debido a nuevos enlaces químicos generados, entre otras por la adición con polímeros.



### 3.3.2.2 Fraccionamiento SARA

En la tabla 3.1 se presentan los resultados del fraccionamiento SARA del asfalto crudo y valores promedios de esta medición recopilados por (Lesueur 2009) para distintos asfaltos. La dificultad de identificar cada uno de los componentes del asfalto ha generado que este procedimiento sea aceptado para establecer de manera general la composición química del mismo.

El asfalto crudo contiene porcentajes de cada fracción dentro del rango promedio, los valores de la proporción respectiva de cada fracción, así como la combinación entre ellas están relacionados con las propiedades reológicas de los asfaltos (Bardon, y otros (1996); Loeber, y otros (1998)). De acuerdo a la estructura y características de cada fracción se ha establecido que los asfaltenos contribuyen esencialmente en la consistencia (rigidez), mientras que los aromáticos (A), resinas (R) y saturados (S) contribuyen con las propiedades de flujo.

**Tabla 3.1 Resultados del análisis SARA realizado al asfalto crudo y valores promedios de distintos asfaltos recopilados por Lesueur, (2009).**

Asfalto	Fracción (%)				I <sub>c</sub>
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	
Barranca	14,37±0,50	38,18±0,83	35,06±0,54	12,39±0,67	<b>0,37</b>
Promedio asfaltos	5-15	30-45	30-45	5-20	<b>0.5-2.7</b>

Además, de los porcentajes de cada fracción presentes en el asfalto crudo, se estableció un índice de inestabilidad coloidal I<sub>c</sub>. Este es un parámetro de composición química propuesto por Gaestel (Masson, Leblond y Margeson

2006). El valor de  $I_c$  relaciona la proporción de las fracciones relacionadas con la inestabilidad de los asfaltos (asfaltenos y saturados), respecto del contenido de las fracciones que promueven la dispersión (aromáticos y resinas), como se muestra en la Ecuación 3.1.

$$I_c = \frac{X_{asfaltenos} + X_{saturados}}{X_{aromaticos} + X_{resinas}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

El asfalto crudo, como se indica en la tabla 3.1, presenta un valor  $I_c = 0.37$ . Valores inferiores a 0.7 caracterizan generalmente a asfaltos con estructura coloidal estable y son llamados de tipo sol, lo que significa que los asfaltenos que se encuentran dispersos presentan movimientos aleatorios en toda la matriz formada por los maltenos. También presentan un comportamiento Newtoniano, es decir, su viscosidad no depende de la velocidad de deformación. Por otra parte el valor de  $I_c = 0.37$ , sugiere que el asfalto crudo contiene un exceso de aromáticos y resinas respecto de los demás componentes, (Asfaltenos y Saturados) un alto contenido de estos dos grupos favorece la peptización y formación de micelas con los asfaltenos.

Otro parámetro utilizado para establecer la característica estructural del asfalto es el índice de solubilidad,  $I_s$ , que permite determinar si desde el punto de vista coloidal el asfalto es tipo sol o gel ( $I_s$  menor a 4 gel, de 4-9 sol-gel y mayor a 9 sol) calculado según:

$$I_s = \frac{X_{resinas}}{X_{asfaltenos}} + \frac{X_{aromaticos}}{X_{saturados}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

El valor de  $I_s = 5.49$  calculado para el asfalto crudo sugiere que éste presenta una estructura coloidal tipo sol-gel, este tipo de asfalto presenta un

comportamiento medio, entre los extremos de un sol y gel (Figuerola-Infante, y otros (2009).

### 3.3.3 Propiedades térmicas

El flujo de calor reversible y la curva  $dC_p/dT$  para asfalto crudo se muestra en la figura 3.5. La derivada del calor específico (  $dC_p/dT$  ) en un barrido de temperatura permite un mejor análisis de las  $T_g$  comparado con las curvas solitarias de flujo de calor reversible o de  $C_p$  (Masson, Polomark y Collins 2005). En la curva  $dC_p/dT$  sobresalen tres picos denominados  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  y  $T_{g3}$  respectivamente, estos aumentos repentinos de la capacidad calorífica del asfalto a diferentes temperaturas corresponden a transiciones vítreas (Song, y otros 1998) indicando la presencia de al menos tres fases amorfas diferentes en el asfalto. La  $T_{g1}$  aparece comúnmente en los asfaltos y ha sido relacionada con los compuestos más ligeros del asfalto como lo son saturados y aromáticos (Claudy, y otros 1992). La  $T_{g2}$  ha sido relacionada con fracciones amorfas contenidas en las resinas y la  $T_{g3}$  con movimientos moleculares originados en la interface asfaltenos-resinas.

En general, los valores de las  $T_g$  dependen de la rigidez, el peso molecular, polaridad y aromaticidad de las estructuras moleculares contenidas en las distintas fases amorfas. Altas temperaturas de  $T_g$  se asocian con las moléculas más grandes y pesadas del asfalto, es decir resinas e incluso asfaltenos, mientras que bajas  $T_g$  se asocian con las moléculas de bajo peso molecular tales como saturados y aromáticos (Stangl, Jäger y Lackner 2007).

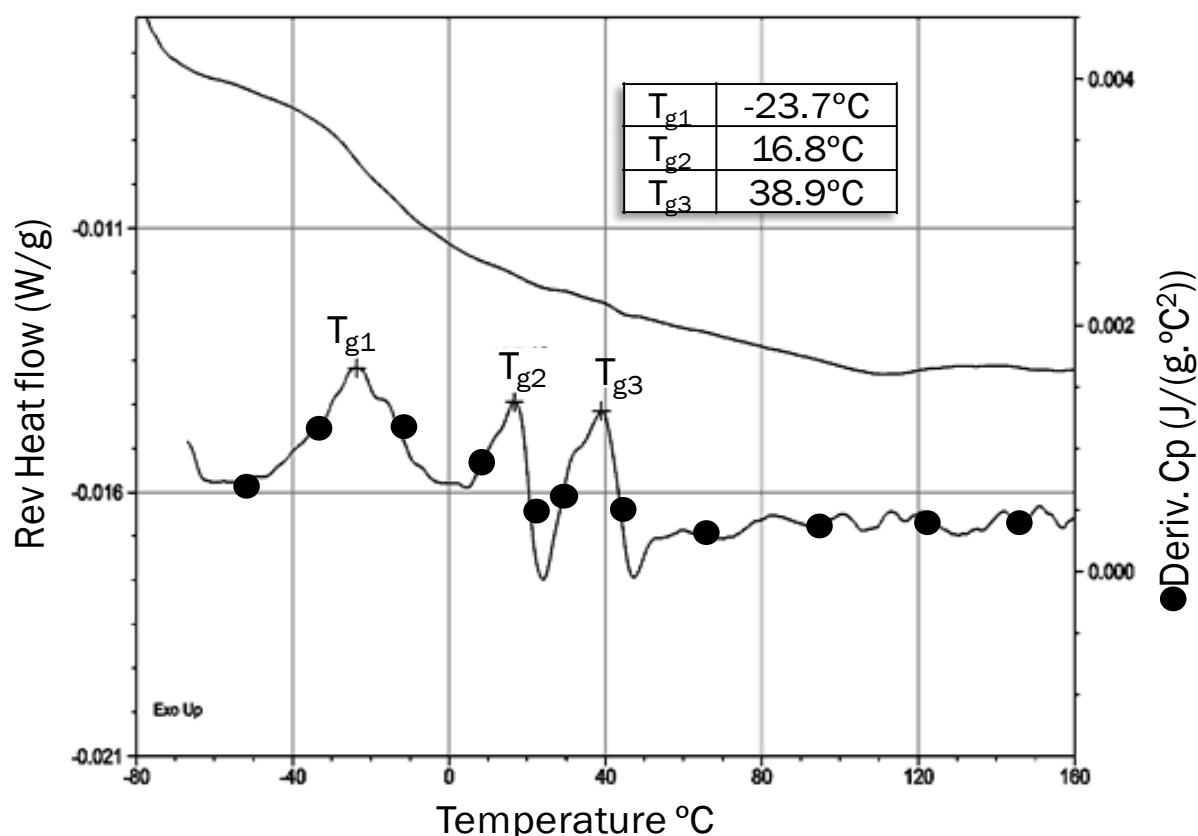


Figura 3.5. Determinación de las Tg del asfalto crudo; evaluando  $\frac{dC_p}{dT}(T)$

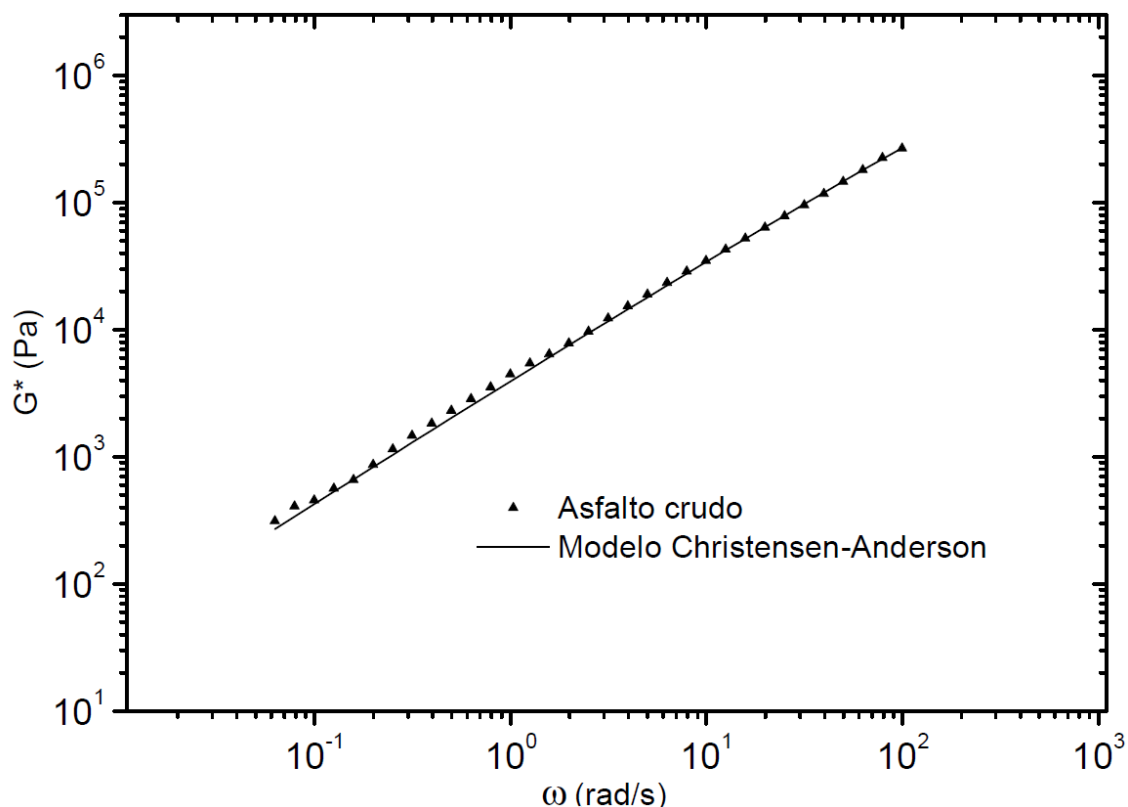
No obstante y en relación con lo anterior, aun existen discusiones sobre el origen de los aumentos repentinos del calor específico en un rango de temperaturas, específicamente estas discusiones se presentan con las señales a temperaturas similares a  $T_{g2}$  y  $T_{g3}$ . Por un lado, algunos autores sostienen que estos cambios se presentan debido a moléculas contenidas en determinadas fases amorfas (Claudy, y otros 1992) otros por el contrario (Masson, Polomark y Collins 2005) insisten en que se debe es a diferentes factores como pequeñas zonas que forman cristales dentro de los maltenos o al desorden de las diferentes estructuras moleculares y sus transformaciones isotrópicas. Sin embargo, las diferentes temperaturas de transición vítrea

sugieren que el asfalto crudo es un sistema multifase, es decir contiene diferentes fases amorfas susceptibles a cambios de temperatura.

### **3.3.4 Propiedades reológicas**

En la figura 3.6. se puede observar la evolución del módulo complejo  $G^*$  en un barrido de frecuencias y se observan valores predichos por el modelo propuesto por (Anderson, y otros 1994) descrito en el numeral 2.3.2. La sucesión de triángulos en la figura, que corresponde a los valores del módulo obtenidos experimentalmente se ajusta apropiadamente a los valores predichos por el modelo representado en la gráfica por la línea sólida. Las mediciones de  $G^*$  son ampliamente utilizadas en el asfalto debido a que es una manera de caracterizar el comportamiento viscoelástico del asfalto, toda vez que conocer el comportamiento del módulo complejo es conocer un indicador de la resistencia del asfalto a deformarse bajo condiciones de cargas establecidas (Anderson, y otros 1994). También su amplio uso es debido a que conocer la respuesta del material a cargas sinusoidales ( $G^*$ ) permite establecer respuestas a otro tipo de sollicitaciones (creep, relajación de esfuerzos, etc.) Utilizando relaciones estudiadas anteriormente recopiladas por Lesueur (2009).

Los parámetros para el asfalto crudo a 40°C obtenidos mediante el modelo Christensen-Anderson se muestran en la tabla 3.2. El parámetro reológico  $R$  es directamente proporcional a la amplitud del espectro de relajación e indica el tipo reológico de asfalto, es decir, afecta directamente la forma de la curva indicando que tan pronunciada es la pendiente de la asíntota viscosa.



**Figura 3.6. Comportamiento viscoelástico del asfalto crudo  $G^*$  con un barrido de frecuencias a 40°C**

Algunos autores relacionan el valor de  $R$  con el contenido de asfaltenos, encontrando que  $R$  aumenta con el aumento de estos (Da silva, y otros 2004). También, ambos parámetros han sido relacionados (Afanasjeva y Puello 2009) con el contenido de hidrocarburos alifáticos, encontrando que la cantidad de estos es directamente proporcional a la frecuencia de transición ( $\omega_0$ ) e inversamente proporcional con el Índice Reológico. Esta relación se debe al hecho de que los hidrocarburos alifáticos le brindan al asfalto facilidad para fluir. El alto valor de  $\omega_0$  obtenido para el asfalto crudo es debido a que entre mayor sea la característica del asfalto a fluir, menor será la temperatura en la que el asfalto pase de un comportamiento rígido a un comportamiento viscoso,

es decir, una menor temperatura de transición, entre los comportamientos vítreo y viscoso, representan una frecuencia de transición mayor.

**Tabla 3.2. Parámetros del modelo Christensen-Anderson para el asfalto crudo a 40°C**

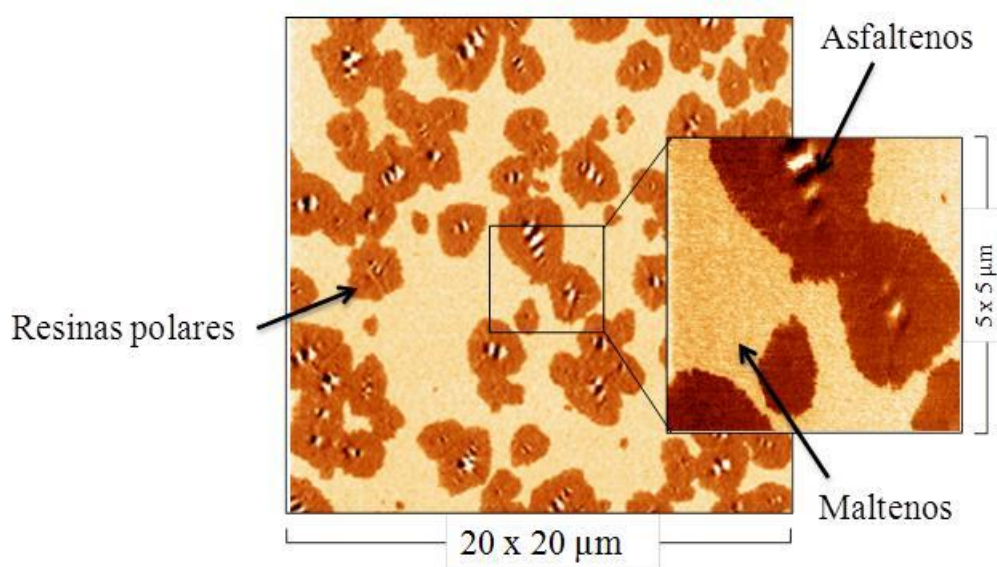
Asfalto	Parámetros modelo Christensen-Anderson	
	$\omega_0 = 2.10E5$	$R = 1.21$
Crudo		

Si bien el modelo Christensen-Anderson es de los más utilizados por su practicidad de contener solo dos parámetros, estos no son suficientes para conocer el comportamiento viscoelástico del asfalto (Da silva, y otros 2004) debido principalmente a la complejidad de su estructura y a los fenómenos que ocurren durante el calentamiento y la deformación. Sin embargo, identificar cambios en el comportamiento de  $G^*$ , o lo que es lo mismo, cambios en los parámetros  $R$  y  $\omega_0$  que ocurren cuando se le adiciona polímeros al asfalto crudo pueden sugerir niveles de interacción entre los polímeros modificadores y el asfalto crudo.

### 3.3.5 Análisis micro-estructural

En la figura 3.7 se muestra la microestructura de un asfalto crudo sin modificar, en el cual se observan tres fases características las cuales han sido identificadas en anteriores estudios (Masson, Leblond y Margeson 2006). Cada una de estas fases se relaciona con la presencia de las fracciones SARA (Saturados, Aromáticos Resinas, Asfaltenos). En ésta figura, se señalan tres fases, la primera corresponde a una fase dispersa en forma de cadena, la cual representa la región más dura del material y es relacionada a los asfaltenos

(ver ampliación en la figura). Esta fase es denominada: estructura “tipo abeja” por (Loeber, y otros 1995) y posteriormente nombrada “catanaphase” por su morfología ondulatoria (Masson, Leblond y Margeson 2006).



**Figura 3.7. Imagen AFM del asfalto crudo**

La segunda fase señalada es denominada como “periphase”, es la región oscura que rodea a los asfaltenos. Esta fase corresponde a las resinas que son los compuestos más polares de los maltenos y de menor dureza que los asfaltenos. También son las responsables de estabilizar químicamente los asfaltenos al igual que cumplen la función de surfactante de los mismos, se ha establecido que las resinas forman micelas junto con los asfaltenos, éstas micelas se dispersan por todo el material, formando una estructura coloidal (Lesueur 2009). Por último, la matriz continua que rodea las dos regiones anteriores está constituida por compuestos orgánicos de bajo peso molecular como hidrocarburos saturados (alifáticos) y aceites aromáticos. Esta fase se



denomina “paraphase” y es la fase más blanda del material además caracteriza la susceptibilidad térmica del asfalto. También cumplen el papel de floclantes de las micelas resina - asfaltenos. Si bien mediante esta técnica no se ha podido cuantificar cada fracción de saturados, resinas, aromáticos y asfaltenos (SARA) presentes en el asfalto, si ha permitido encontrar una estrecha relación con sus propiedades viscoelásticas. De igual modo, la fase que mas a generado interés es la denominada “fase tipo abeja” o “catanphase” que en anteriores estudios se ha demostrado corresponde a la región de los asfaltenos y de su cantidad depende la rigidez del material. Las características morfológicas de esta fase, en parte, han sido atribuidas al contenido de metales como vanadio y níquel en el asfalto según correlaciones encontradas por Masson, Leblond y Margeson (2006).

### **3.4 Conclusiones**

En este capítulo se estudiaron múltiples características de un asfalto de origen colombiano con el fin de obtener condiciones iniciales para su modificación polimérica. Las técnicas utilizadas para caracterizar el asfalto crudo permitieron establecer su carácter, evidenciado en los resultados obtenidos.

Los ensayos de penetración y punto de ablandamiento identifican un asfalto blando. La técnica FTIR mostró señales correspondientes a asfaltos con características aromáticas que son altamente susceptibles a la temperatura (asfaltos blandos). El DSC permitió establecer que el asfalto es un sistema

multifases susceptible a variaciones de temperatura. El índice  $I_s$  advierte que el asfalto presenta un comportamiento de tipo sol – gel, además se encontró que el contenido SARA favorece una formación micelar de los asfaltenos con las resinas polares como se comprobó en la morfología observada mediante AFM. La curva obtenida de módulo complejo se ajustó significativamente al modelo propuesto por Christensen-Anderson lo que permitió identificar los parámetros de Índice Reológico,  $R$ , y frecuencia de transición,  $\omega_0$ , útiles para identificar niveles de modificación debidos a la adición de polímeros.

En general los resultados obtenidos señalan que el asfalto crudo utilizado en este trabajo es altamente susceptible a la temperatura, lo que significa que presentará cambios prematuros en su estructura debido a pequeños cambios en temperatura. Esta variabilidad hace que este tipo de asfaltos deban ser modificados para tener mejor control sobre sus propiedades, ampliando su rango de aplicación aumentando su utilización.

## **4 ESTUDIO DE MEZCLAS BINARIAS ASFALTO-POLÍMERO**

Como se ha mencionado, agregar polímeros al asfalto le brinda mejores propiedades que se resumen en términos generales en la obtención de materiales asfálticos más duraderos y resistentes cuando están en servicio en sus diversas aplicaciones, comparándolo con asfalto crudo bajo iguales circunstancias. Las propiedades finales del asfalto modificado con materiales poliméricos si bien dependen de las características del polímero agregado, en gran medida obedecen a la naturaleza del asfalto. Significando que variables como su estructura, proporción y carácter de sus constituyentes rigen las propiedades finales de la mezcla asfalto – polímero. Además las propiedades tanto del asfalto crudo como el modificado son altamente sensibles a cambios de temperatura.

Este capítulo contiene la metodología experimental utilizada para identificar y cuantificar propiedades de las diferentes mezclas binarias asfalto – polímero, desarrolladas en este trabajo. Entre las técnicas utilizadas están las contenidas en el capítulo anterior, bajo las mismas condiciones, lo que permitió comparar mediciones obtenidas para el asfalto crudo con las obtenidas para el asfalto modificado. De igual modo se analizan los resultados de las propiedades evaluadas en el asfalto modificado y se finaliza con conclusiones derivadas de dichas observaciones.

## 4.1 Metodología experimental

### 4.1.1 Materiales

Los polímeros utilizados como modificadores en este trabajo fueron: estireno -butadieno - estireno (SBS) comercial, referencia solprene® 411, polimerizado en solución y con estructura radial; Cera de polietileno (CPE), homopolímero altamente cristalino referencia THP suministrada por la empresa Alphamin S.A.; y caucho molido de llanta (CR). En anteriores estudios se han desarrollado y analizado mezclas de asfalto con materiales similares y se ha concluido en que éstos influyen de manera positiva en las propiedades del asfalto (González, y otros 2010; Polacco, y otros 2005). Las características de estos polímeros incluidas en las fichas técnicas (ver anexos) que suministran las empresas fabricantes se resumen en la tabla 4.1. El caucho molido de llanta es un residuo posconsumo por lo que no hay datos suministrados, el tamaño utilizado es el retenido en una malla número 25.

**Tabla 4.1 Propiedades físicas del SBS y CPE**

<b>SBS</b>	<b>Valor Típico</b>
% Composición butadieno estireno	70/30
Viscosidad 180°C (cps)*	2200
Dureza Shore A	60
Punto de ablandamiento (°C)*	>130
Penetración a 25°C (dmm)*	<50
<b>CPE</b>	
Viscosidad 140°C (cps)	80
Penetración a 25°C (dmm)	1
Punto de ablandamiento (°C)	130
Punto de fusión (°C)	122

\* Propiedades modificadas a un Asfalto 150/200 + 12%SBS

#### **4.1.2 Procedimiento de modificación del asfalto**

Las mezclas de asfalto con polímeros fueron preparadas utilizando un mezclador mecánico convencional Heidolph modelo RZR 2020 con una agitación  $2000 \pm 10$  rpm por un periodo de dos horas (mezclas con SBS y CR) y 45 minutos (mezclas con CPE) a una temperatura entre 180 y 190°C. Los parámetros de temperatura, velocidad y tiempo de agitación de las mezclas se rigieron por lo hecho en anteriores estudios (Jian-Shiuh Chen, y otros 2002; Giovanni, y otros 2005) no obstante, para el caso de parámetros de velocidad y tiempo se encuentra que no han sido estandarizados y existen investigaciones con marcadas diferencias en éstas condiciones de mezcla. Para el caso de la temperatura, comúnmente se utiliza de 180°C a 190°C (Stangl, Jäger y Lackner 2007, Filippova, y otros 2000). También se ha demostrado que el SBS y el CR necesitan tiempos más largos de mezclado que la CPE para lograr que éstos presenten un adecuado hinchamiento que es su modo de interaccionar con el asfalto. En principio, una cantidad definida de asfalto crudo se calienta a una temperatura de 135°C obteniendo un asfalto lo suficientemente fluido para ser vaciado en corto tiempo en un recipiente de mezcla. Cada uno de estos recipientes se situó sobre una balanza digital y se vació asfalto hasta depositar cantidades cercanas a los 200g que fue la base para los porcentajes de mezclas. Obtenido lo anterior, el recipiente se calienta con el asfalto crudo. Previamente se calculó según el peso de asfalto crudo en cada recipiente, una cantidad exacta de polímero, logrando finalmente mezclas en porcentajes peso a peso de 3, 6, 9 y 15% para cada polímero. Los polímeros se adicionaron

inmediatamente después de que el asfalto crudo alcanzará los 180°C (ver figura 4.1.).

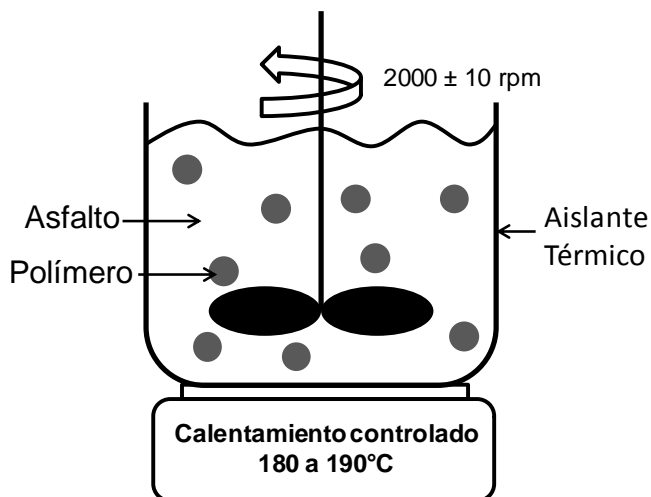


Figura 4.1. Esquema del montaje para la obtención de las mezclas asfalto – polímero.

## 4.2 Métodos de caracterización

Los métodos de caracterización utilizados para identificar los cambios generados en el asfalto crudo debido a la adición de polímeros incluye medidas de punto de ablandamiento y penetración al igual que termogramas mediante DSC, y curvas reológicas mediante el reómetro rotacional. Tanto los equipos utilizados como la metodología utilizada en estas mediciones se han explicado en los numerales 3.1 y 3.2 del capítulo anterior. Los espectros obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido para los tres polímeros modificadores se discutirán junto con las mediciones realizadas a los asfaltos modificados.

#### **4.2.1 Microscopía óptica**

Una técnica que no se utilizó en el capítulo anterior es la microscopia óptica que en el caso de las mezclas permitió observar la distribución de los polímeros en el asfalto, parámetros relacionados con la homogeneidad de las mezclas. Una característica principal de obtener mezclas homogéneas es que garantiza la distribución uniforme del polímero sobre todo el volumen de asfalto después de mezclarse por lo que el material se comportará de la misma manera cuando es sometido a perturbaciones físicas (Li y Sundararaj 2009) como las sufridas en los diferentes ensayos realizados en este trabajo. Los análisis se realizaron mediante la fabricación de capas delgadas de los asfaltos, que fueron analizadas en el modo de transmisión óptica utilizando un microscopio LEITZ Metallux II.

### **4.3 Resultados y Discusión**

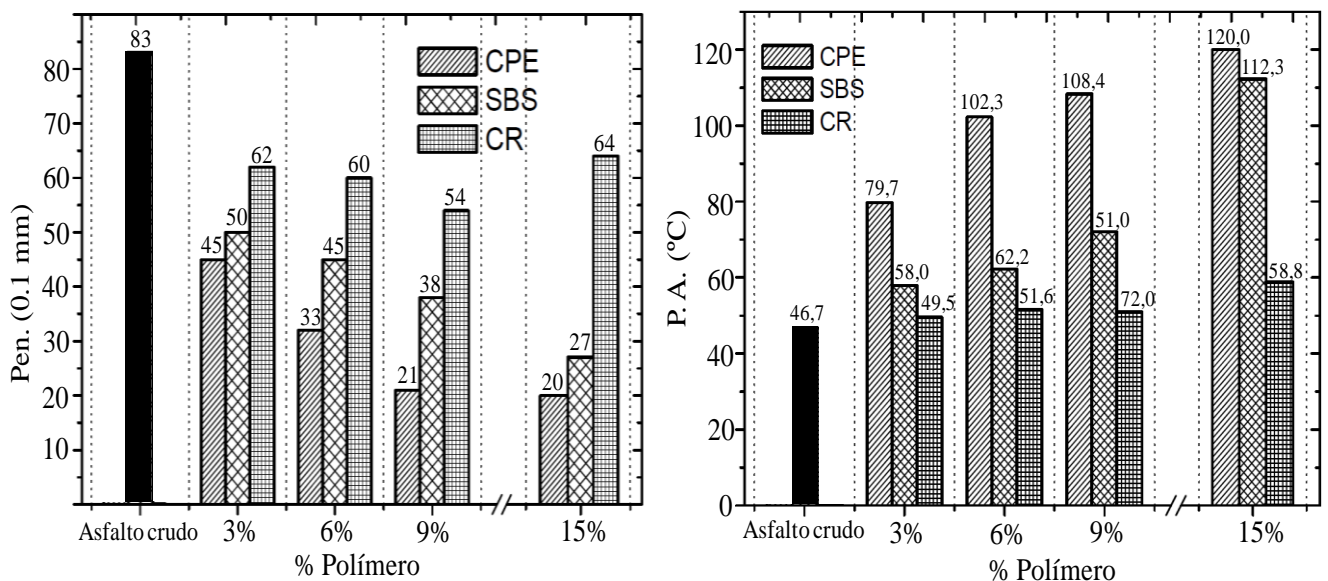
#### **4.3.1 Penetración y Punto de Ablandamiento**

En la figura 4.2 se presentan los resultados de penetración y punto de ablandamiento para las diferentes mezclas. La penetración disminuye en todas las mezclas respecto al asfalto crudo, siendo las mezclas de asfalto con CPE las que presentaron los menores valores de penetración comparado con la adición de los otros dos polímeros en fracciones iguales. Se consideran asfaltos con penetración inferior a 30dmm como asfaltos duros. No obstante en todos los casos la dureza aumenta. Incrementar la dureza se relaciona con la resistencia a deformaciones permanentes, es decir, a menores valores de penetración mayor es la rigidez del asfalto. Por el contrario, el punto de ablandamiento aumenta en todas las mezclas, el punto de ablandamiento brinda información acerca de la susceptibilidad térmica por lo que aumentar este valor aumenta el rango de temperaturas de aplicación del material. Como se mencionó anteriormente, estas relaciones han sido netamente empíricas por lo que estas mediciones brindan información acerca de características del asfalto denominadas: consistencia y susceptibilidad térmica pero en ningún caso brindan información racional sobre las propiedades del asfalto.

Por otro lado, la adición de CR no modifica estas dos propiedades tan eficazmente como la CPE y SBS para el caso de la penetración con un 15% p/p de CR solo se consigue una disminución alrededor de 20dmm y para el caso del punto de ablandamiento con igual porcentaje se consigue un aumento de 12°C valores muy inferiores a los conseguidos con CPE y SBS. Resultados



de análisis de estas dos características han sido publicados en anteriores estudios tanto para el CR (Santos Fernandes, y otros 2008) como para el SBS (Filippova, y otros 2000) y el CPE (Soenen, y otros 2006) y han demostrado de igual manera la desventaja que tiene el CR frente a polímeros vírgenes como el CPE y SBS a la hora de modificar el asfalto. Lo anterior ha sido explicado en el hecho que el CR al ser un caucho vulcanizado no interacciona físicamente con los componentes del asfalto de hecho el CR se utiliza como un relleno buscando remplazar agregados finos como la arena en pavimentos para carretera (Navarro, y otros 2004).

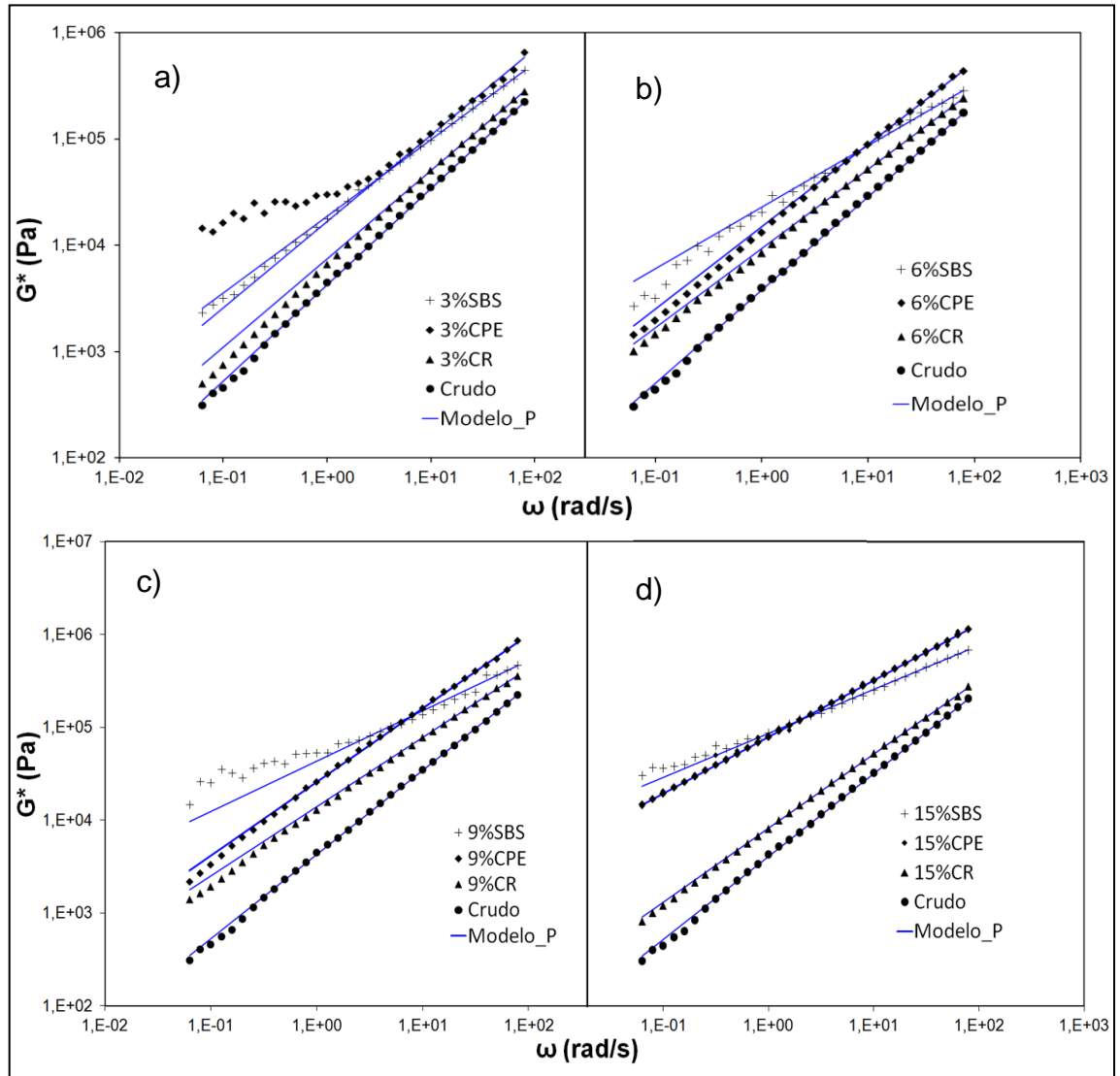


**Figura 4.2. Cambios en las propiedades de penetración y punto de ablandamiento para el asfalto crudo y modificado.**

#### 4.3.2 Propiedades reológicas:

En la figura 4.3 se muestra como varió para todas las mezclas el módulo complejo ( $G^*$ ) en un rango de frecuencias ( $\omega$ ), a una temperatura constante de 40°C. En todas las gráficas contenidas en la figura 4.3 (a, b, c y d) el  $G^*$  aumenta con respecto al aumento del contenido de polímero siendo las

mezclas con 15% de polímero las que lograron los mayores valores de módulo en todo el rango de frecuencias.



**Figura 4.3. Evolución del modulo complejo  $G^*$  para el asfalto crudo y el modificado, a) 3%; b) 6%; c) 9% y d) 15% p/p**

Dado que el módulo complejo es una medida de rigidez (Anderson, y otros 1994); la modificación del asfalto crudo con polímeros generó materiales con mayor resistencia a deformarse bajo las condiciones de carga aquí establecidas, siendo las mezclas que contienen SBS y CPE las que tuvieron el

efecto más acentuado sobre esta propiedad en todos los porcentajes de mezcla contenidos en este trabajo.

En cada una de las gráficas de la figura 4.3 se observa que los valores obtenidos en las mezclas asfalto-SBS presentaron una pendiente que tiende a un comportamiento más horizontal que las mezclas de asfalto con CR y CPE, comportamiento que se evidenció en mayor proporción en las mezclas con contenidos de SBS de 9 y 15% p/p. éstos materiales son menos sensibles a cambios de rigidez respecto al aumento de la velocidad de carga. Significando que tienen un comportamiento más cercano a un sólido elástico cuyo  $G^*$  es constante (ver figura 2.4) que un fluido viscoso (Macosko 1994).

Por otra parte los asfaltos modificados con CR aumentaron los valores de módulo al igual que el SBS y la CPE sin embargo fueron estos últimos los que modificaron en mayor proporción esta propiedad.

Con el fin de obtener una descripción de las características reológicas de las mezclas en términos de elasticidad, todos los valores experimentales obtenidos de  $G^*$  fueron ajustados a un modelo potencial que difiere del modelo Christensen-Anderson mencionado en el capítulo anterior. Este ajuste potencial descrito en la ecuación 4.1, se utilizó debido a que se carece de datos experimentales de  $G^*$  a frecuencias altas ( $>100\text{rad/s}$ ).

$$G^* = \frac{G_g}{\omega_{op}} (\omega)^{R_P} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde:	$G^*$	Módulo Complejo
	$G_g$	Módulo vítreo (1GPa)
	$\omega_{op}$	Frecuencia constante (Factor de consistencia)
	$R_P$	Índice reológico.

En estas frecuencias el comportamiento del asfalto ha sido descrito satisfactoriamente en anteriores trabajos por el modelo Christensen-Anderson (Christensen y Anderson 1992, Afanasjeva y Puello 2009, Zou, y otros 2010); ajustar los datos experimentales a un modelo de potencia previene utilizar el modelo Christensen-Anderson para predecir valores teóricos sin la evidencia experimental. Además este modelo se aproxima al utilizado por Jongepier y Kuilman (1970) quienes expresaron  $R_p$  y  $\omega_o$  en términos de tres factores: tiempo de relajación ( $\tau_m$ ), un parámetro de anchura ( $\beta$ ) del espectro de relajación y por último  $G_g$  igual al considerado en este modelo. A pesar de las diferencias en términos cualitativos, identificar cambios en los parámetros  $R_p$  y  $\omega_o$  permite establecer diferencias en el carácter viscoelástico de las mezclas.

Para establecer el significado cualitativo de los parámetros obtenidos en el modelo potencial ( $R_p$  y  $\omega_{op}$ ) éstos fueron relacionados con los parámetros propuestos en el modelo Christensen-Anderson ( $R$  y  $\omega_o$ ). Ambos parámetros de cada modelo fueron obtenidos teóricamente ajustando los valores experimentales de  $G^*$ . El anterior procedimiento se realizó con la ayuda de la función Solver en MS Excel. Solver es una herramienta de gran alcance para la realización de ajustes lineales y no lineales que permite en general obtener modelos idóneos que describen como en este caso, el comportamiento reológico del asfalto (Pellinen, Witczak y Bonaquist 2002). Los parámetros de índice reológico ( $R$ ) y frecuencia de transición ( $\omega_o$ ) para el caso del modelo Christensen-Anderson así como el  $\omega_{op}$  y  $R_p$  para el caso del modelo potencial son presentados en la tabla 4.2.

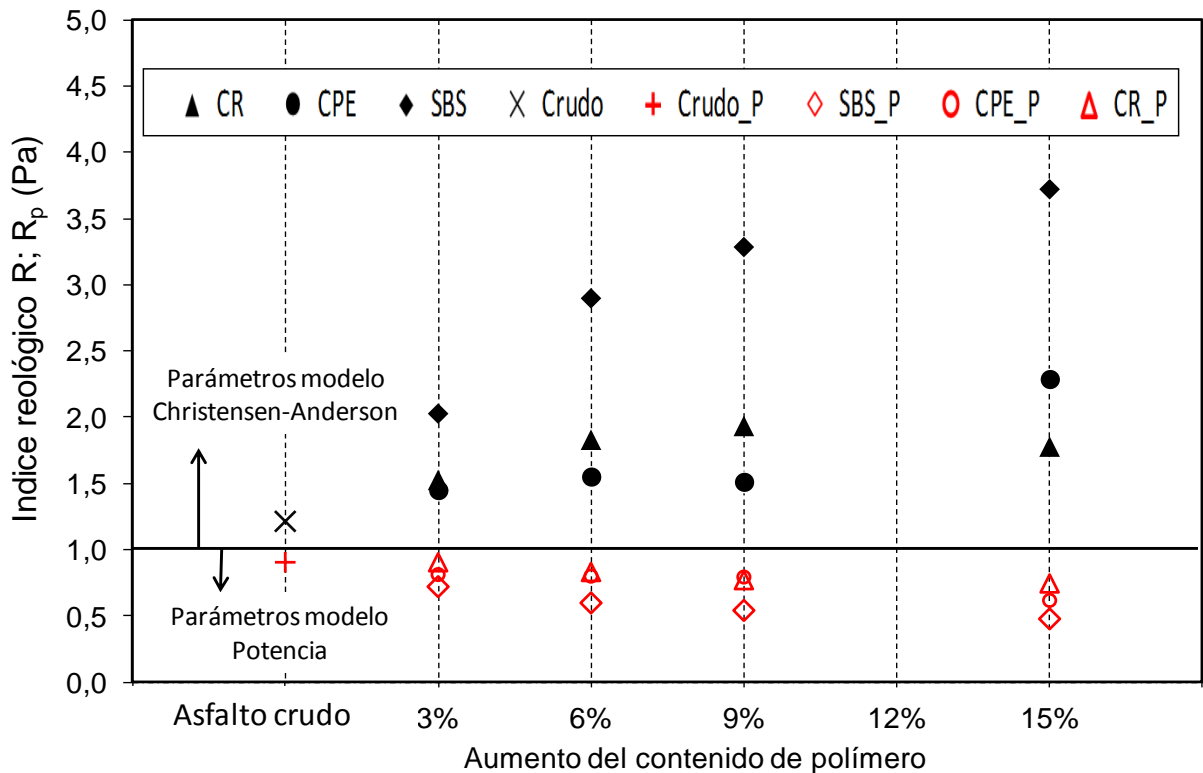
**Tabla 4.2 Parámetros de los modelos potencial y Christensen-Anderson para las mezclas de asfalto polímero a 40°C**

Contenido de polímero	Modelo Christensen - Anderson		Modelo Potencial	
	Parámetros			
	R (Pa)	$\omega_a$	R <sub>p</sub> (Pa)	$\omega_{pp}$
CR				
3%	1,527	91586	0,832	22091
6%	1,830	39764	0,770	5845
9%	1,934	24285	0,745	2760
15%	1,778	48981	0,807	13201
CPE				
3%	1,451	42824	0,812	6299
6%	1,553	34368	0,800	4956
9%	1,514	23667	0,793	2746
15%	2,290	1037	0,617	10
SBS				
3%	2,027	13988	0,721	1174
6%	2,898	818	0,598	39
9%	3,285	102	0,542	3
15%	3,721	4	0,478	0,04
Asfalto Crudo	1,214	210500	0,905	97452

En la figura 4.4 los puntos ubicados por encima de la línea vertical ubicada en la gráfica a un valor de 1Pa representan el índice reológico R del ajuste del modelo Christensen-Anderson (CA) mientras los valores menores representan el parámetro R<sub>p</sub> del modelo potencial descrito por la ecuación 4.1. Como se señala en la figura. Ambos parámetros están graficados respecto al aumento del contenido de polímero modificador, por ende, a cada una de las mezclas realizadas le corresponde un valor de R y un valor R<sub>p</sub>.

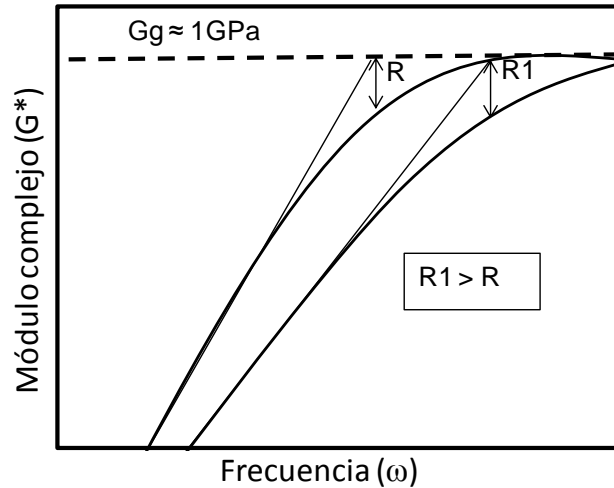
Para el caso del modelo Christensen-Anderson un valor alto de R significa que el material cambia de un comportamiento viscoso a un comportamiento elástico de manera gradual ya sea por disminución de la temperatura o por el aumento de la frecuencia con que se aplique cierta carga. Mezclas con altos

valores de  $R$  son menos sensibles a cambios en la frecuencia o a variaciones de la velocidad en que se somete a una carga aplicada (Zou, y otros 2010). (ver figura 4.5).



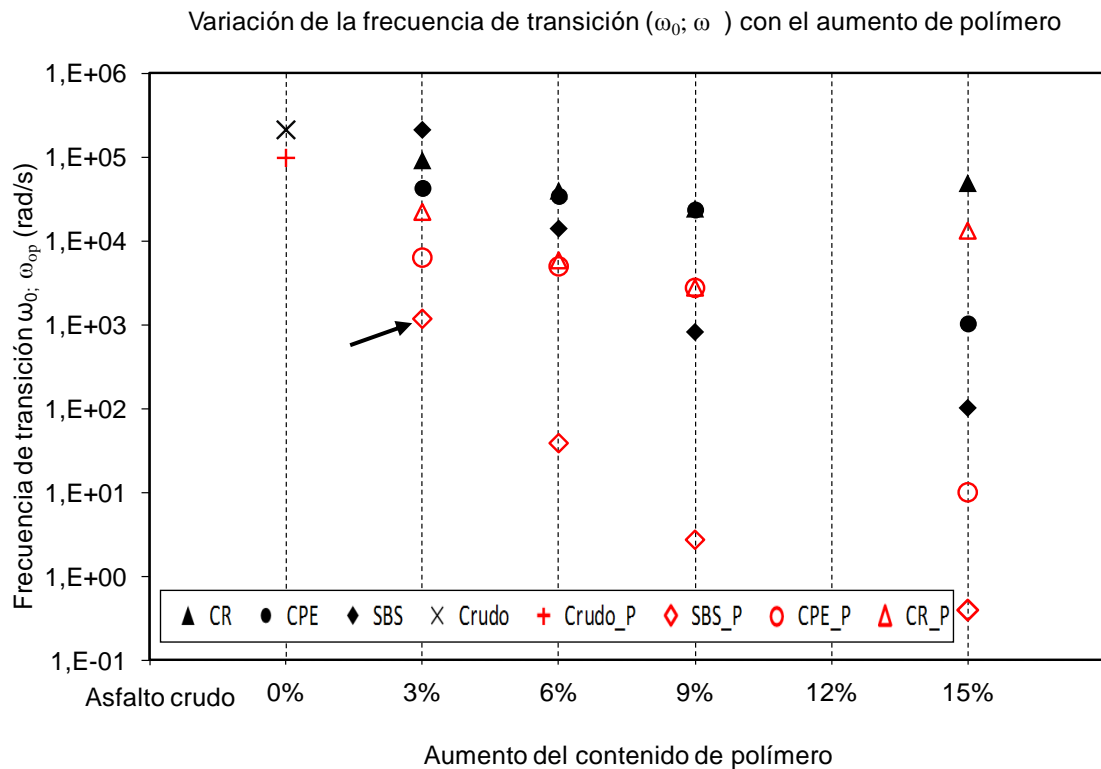
**Figura 4.4. Variación del índice Reológico ( $R$  y  $R_p$ ) con el aumento de los polímeros modificadores**

Los valores obtenidos del modelo de potencia presentan una tendencia proporcional a los valores del modelo de CA en parte debido a la diferencias entre ambas expresiones matemáticas, lo que también lleva a que  $R_p$  oscile entre 0 y 1. Dicha similitud de tendencias sugieren que el comportamiento y por ende el significado de dichos valores representan lo mismo, es decir ambos dan información del carácter reológico del asfalto. Por lo anterior se puede establecer que a medida que el  $R_p$  tienda a cero, el material tendera a un comportamiento elástico y si tiende a 1 a un comportamiento viscoso .



**Figura 4.5. Representación del Índice Reológico (R).**

El otro parámetro establecido de ambos modelos ( $\omega_o$  y  $\omega_{op}$ ) es mostrado en la figura 4.6 a diferencia los parámetros de índices reológicos, estos presentan una tendencia similar en cuanto a que ambos disminuyen con el aumento del porcentaje de polímero modificador. Para el modelo CA la frecuencia de transición ( $\omega_o$ ) es la frecuencia a la cual un asfalto pasa de su estado viscoso (fluido) a vítreo (rígido), o viceversa, a una temperatura dada (Christensen y Anderson 1992). Al igual que con el parámetro  $R_P$ , la medida de  $\omega_{op}$  representa el mismo concepto en términos cualitativos al presentar la misma tendencia de  $\omega_o$  (según el modelo Christensen-Anderson ). Este parámetro de dureza indica la consistencia general de un asfalto dado, a una temperatura establecida.



**Figura 4.6. Variación de la frecuencia de transición ( $\omega_0$  y  $\omega_{op}$ ) con el aumento de los polímeros modificadores.**

En términos prácticos, entre mayor sea  $\omega_0$  ó  $\omega_{op}$  mayor será la frecuencia en que el material cambie de un comportamiento viscoso a un comportamiento elástico, es decir materiales con altos valores de  $\omega_p$  presentarán un comportamiento viscoso en un mayor rango de velocidades de carga (Zou, y otros 2010, Yusoff, Airey y Hainin 2010).

El anterior análisis permite establecer que el SBS fue el polímero que mayor efecto tuvo sobre ambos parámetro  $R_p$  y  $\omega_{op}$  en todo el rango de concentraciones, éste comportamiento junto a la orientación horizontal que presentó el  $G^*$  en los asfaltos modificados con SBS (como se explicó anteriormente) indican que el efecto de la frecuencia en estos materiales no es tan acentuado como en las mezclas con CPE y CR, es decir, las mezclas asfalto-SBS son menos susceptibles a deformarse (fluir) a factores como el



tiempo de sostenimiento de carga y a la temperatura, fenómenos relacionados por el principio de superposición temperatura tiempo (Yusoff, Airey y Hainin 2010).

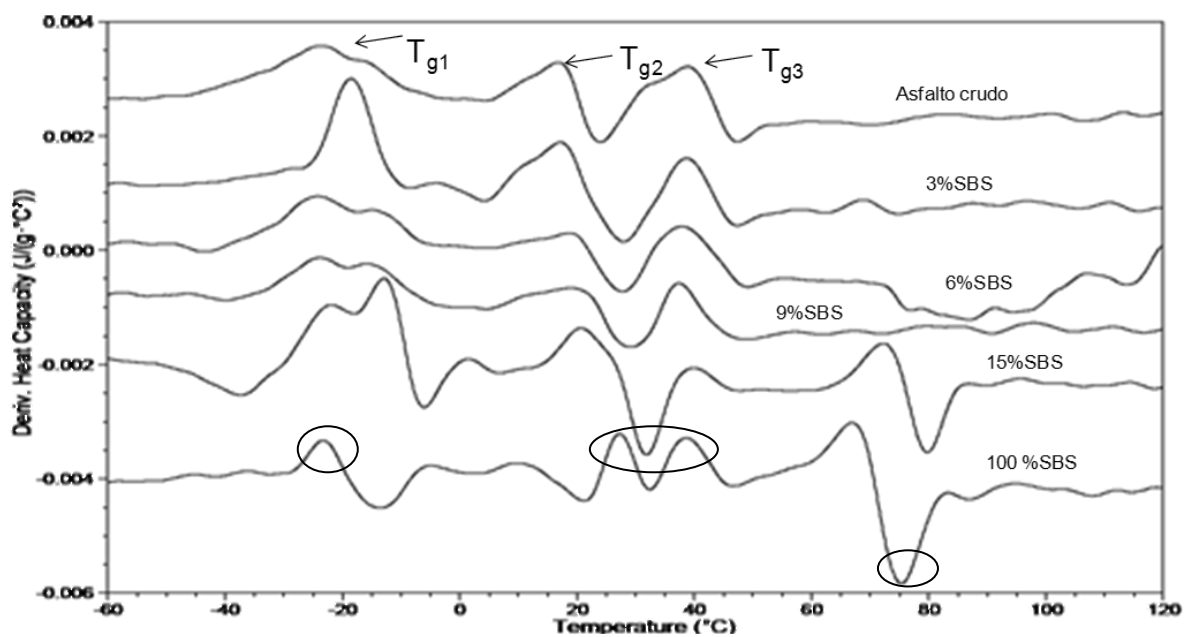
A su vez estas mezclas con SBS también presentaron los valores más bajos del parámetro  $\omega_{op}$  indicando que su comportamiento netamente elástico se presentará a frecuencias más bajas que en los asfaltos modificados con los CR y CPE; esta es una característica importante pues sugiere que asfaltos modificados con SBS cuando estén sometidos en aplicaciones alrededor de 40°C presentarán una mayor resistencia a deformarse permanentemente por efectos de una misma carga que asfaltos modificados con el mismo porcentaje de polímeros como CPE y CR. De hecho el valor  $\omega_{op}$  para una mezcla de asfalto con 3% p/p de SBS presentó un valor alrededor  $1 \times 10^3 \text{ Rad/s}$  (señalado con la flecha en la figura 4.6) menor a las mezclas con 15% p/p de CPE y CR evidenciando la capacidad del SBS de brindarle características elásticas al asfalto modificado.

Por otra parte, como se mencionó anteriormente, las mezclas de asfalto-CR presentaron los valores de módulo  $G^*$  más bajos comparados con los obtenidos en los asfaltos modificados con SBS y CPE. Sin embargo, los parámetros  $R_p$  y  $\omega_{op}$  evidencian que la CPE fue el material que en menor magnitud varió sus valores (Zou, y otros 2010). Lo anterior se explica debido a que la CPE endurece el material como lo demuestra el aumento del módulo complejo  $G^*$  y las mediciones de penetración, en mayor medida que las mezclas con CR (ver figura 4.2). Sin embargo y a pesar de dicho aumento en la rigidez, las mezclas modificadas con CPE presentan un comportamiento

reológico similar al de el asfalto crudo, es decir, que características como la viscosidad, susceptibilidad térmica y consistencia tanto de asfaltos crudos como modificados con CPE tenderían a variar en igual proporción respecto a factores como la temperatura o tiempo de carga. A diferencia del caucho molido de llanta (CR) cuya característica elástica interviene brindándole al asfalto crudo este comportamiento como lo evidencia la modificación de sus parámetros  $R_p$  y  $\omega_{OP}$  para mezclas asfalto-CR.

#### **4.3.3 Propiedades térmicas**

En la figura 4.7 se muestran los termogramas del asfalto crudo y el modificado con SBS, que fue el que originó cambios en sus características térmicas. Para el caso del asfalto crudo la curva MDSC muestra las tres temperaturas de transición vítrea descritas en el numeral 3.3.3. Estas  $T_g$  son distribuidas en un rango superior a 50°C que se atribuye a la compleja composición química del asfalto (Stangl, y otros 2007) el cual está constituido por un amplio rango de diferentes moléculas como se mencionó anteriormente. Las diferentes  $T_g$  son indicadas dentro de las figura  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  y  $T_{g3}$ .

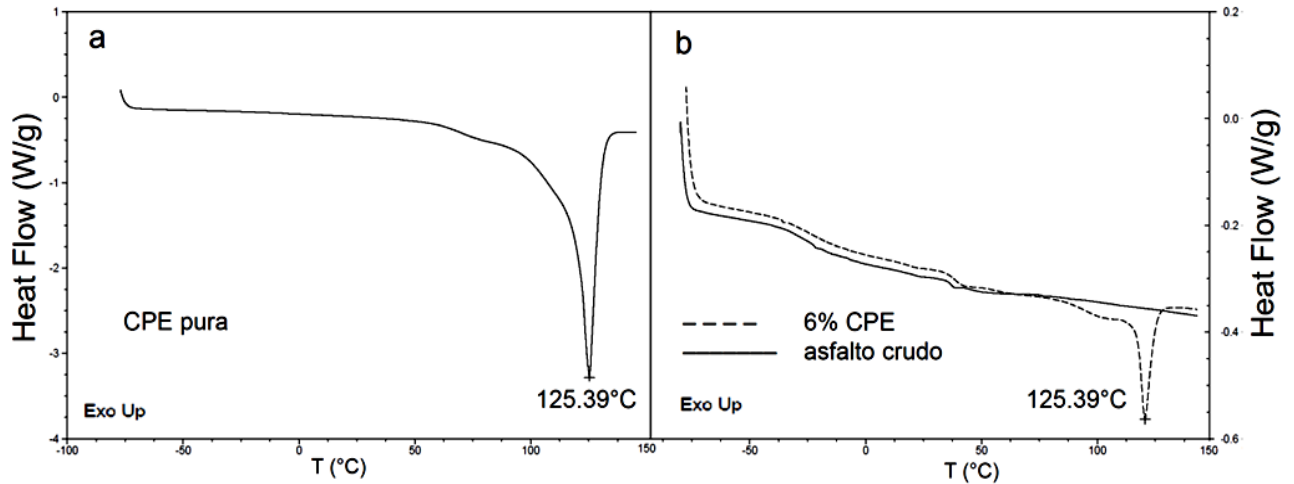


**Figura 4.7. Termogramas de asfalto crudo, SBS y asfaltos con diferentes proporciones de SBS**

Los cambios generados por el SBS sobre las  $T_g$  se evidenciaron mediante el desplazamiento y atenuación de uno de los tres picos correspondientes a las  $T_g$  características del asfalto. Tanto el desplazamiento y la atenuación del pico a  $-22.33\text{ }^{\circ}\text{C}$  se debe a la interacción que ocurrió entre el SBS y la fase aromática del asfalto como lo estableció (Stangl, Jäger y Lackner 2007) esta interacción se da debido al hinchamiento que presenta el SBS con los aceites aromáticos presentes en el asfalto.

Por otra parte, el termograma correspondiente al SBS virgen muestra que este presenta tres  $T_g$  señaladas por las elipses en la figura. La  $T_g$  alrededor de  $-25^{\circ}\text{C}$  corresponde al butadieno mientras la  $T_g$  alrededor de los  $80^{\circ}\text{C}$  corresponde al estireno presente en el SBS. Las  $T_g$  a temperaturas entre  $20$  y  $40^{\circ}\text{C}$  han sido atribuidas a la interface butadieno-estireno (Kriz, y otros 2007). La mezcla con un contenido de  $15\%$  p/p de SBS además de mostrar las  $T_g$

características del asfalto muestra la  $T_g$  correspondiente al estireno presente en el SBS lo que indica algún grado de interacción entre el asfalto y el SBS.



**Figura 4.8. Curvas DSC para Cera pura, asfalto crudo y asfalto con CPE**

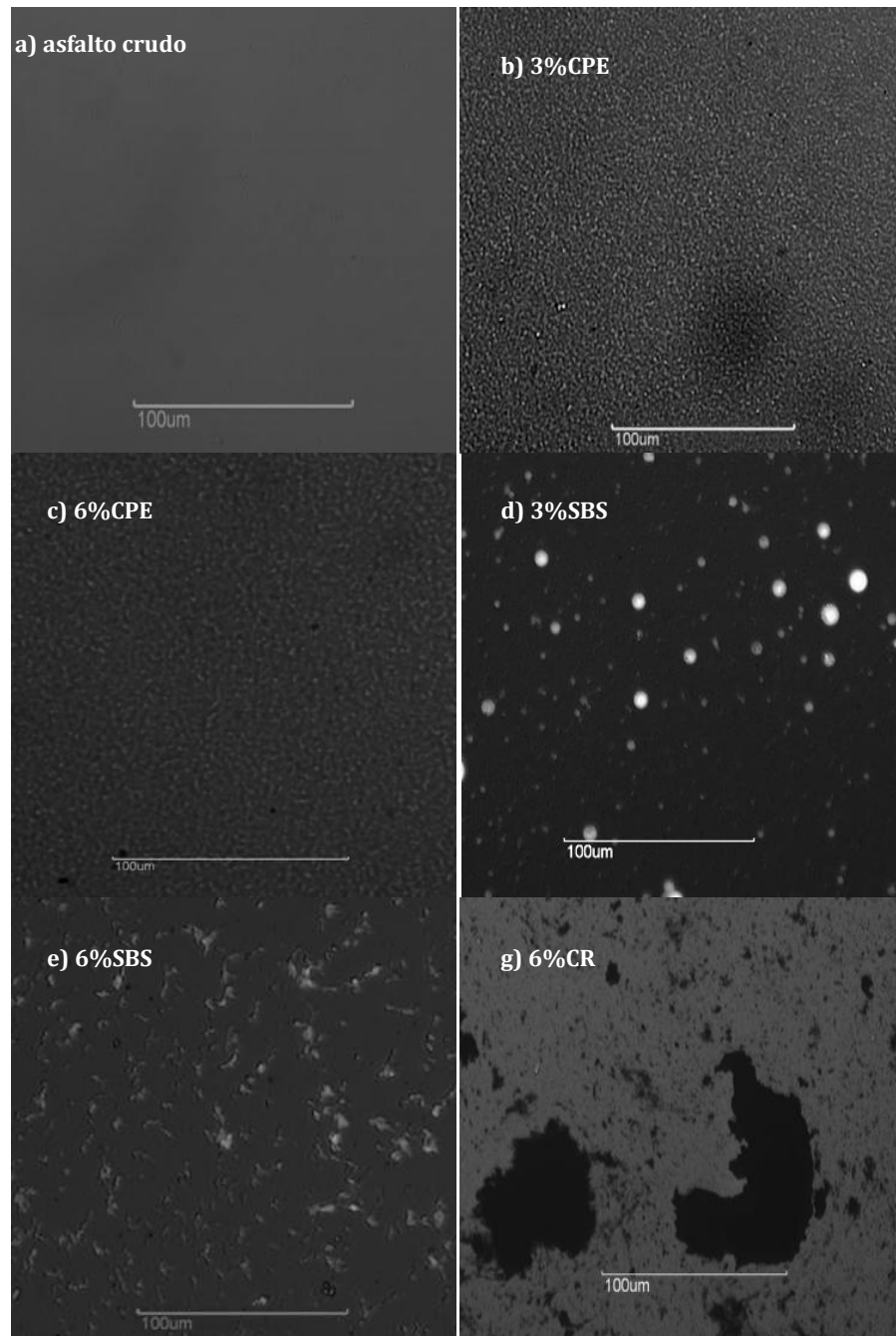
Para el caso de la CPE, se presentan los termogramas en la figura 4.8. Se identifica la temperatura de fusión de la CPE pura a los 125.39°C (figura 4.8a). En la figura 4.8b se aprecia cómo cambia la curva del asfalto crudo con la adición de un 6% de CPE. Lo que indica la fundición total de los cristales de la CPE contenida en el asfalto (Petersson, y otros 2008) esto se relaciona con el aumento en el punto de ablandamiento de los asfaltos modificados con CPE (García-Morales, y otros 2004) .

#### **4.3.4 Análisis mediante microscopía óptica**

La compatibilidad del asfalto con los polímeros y la homogeneidad de las mezclas se evaluaron cualitativamente mediante la comparación morfológica de las micrografías de las mezclas y la dispersión de los modificadores poliméricos en el material, respectivamente. Las imágenes de microscopia

óptica de las mezclas de asfalto crudo y modificado se muestran en la figura 4.9. El polímero por lo general se segrega en pequeñas regiones que se dispersan en una matriz continua formada por el asfalto. Estas pequeñas regiones que aparecen en menor proporción se conocen como fase discreta (Jiménez-Mateos, y otros 1996; Burak, y otros 2007) En la figura 4.8a se observa una sola fase continua en toda la superficie que corresponde al asfalto sin modificar. En la figura 4.8b y 4.8c se observa un cambio en la morfología del asfalto, la fase del polímero aparece en forma de pequeñas agujas dispersas en una matriz continua de asfalto. La solubilidad de los aditivos termoplásticos como la CPE y el asfalto se determinan fundamentalmente por factores físicos como la densidad o la viscosidad, en lugar de factores químicos y está intrínsecamente relacionada con el peso molecular, a mayor sea este, menor es la solubilidad de ambos componentes. Por lo anterior, el polímero y asfalto tienden a ser incompatibles y el resultado de mezclarlos es una dispersión líquido-líquido en la que la dimensión y morfología de la fase dispersa es determinada meramente por las condiciones hidrodinámicas en el proceso de enfriamiento de la mezcla (Polacco, y otros 2005). En este caso, la morfología y las dimensiones de la CPE que se encuentra dispersa en el asfalto evidencia cierta misibilidad entre ambos componentes, de lo contrario la fase dispersa formaría gotas de mayores dimensiones.

En la figura 4.8e se observa la mezcla de 6% SBS y asfalto, exhibiendo una morfología de dos fases. La fase más clara en la foto corresponde al SBS en forma de pequeñas partículas dispersas en una matriz continua.



**Figura 4.9. Morfología del asfalto crudo y con diferentes modificadores. (Imágenes tomadas a 100x)**

En las mezclas con CR representadas en la figura 4.8g con un contenido de CR 6% p/p la fase discreta corresponde al caucho y la fase continúa al asfalto. Para el caso del CR las partículas de caucho se dispersan sobre toda la matriz del polímero en forma de relleno. En teoría, la dispersión de los modificadores

elastoméricos como es el caso del SBS y del caucho molido de llanta es diferente a la de la CPE pues la cantidad de aromáticos necesarios para hinchar el elastómero reduce la cantidad de maltenos y por lo tanto se enriquece la cantidad de asfaltenos en la matriz de asfalto, este aumento de la cantidad de asfaltenos daría lugar a un endurecimiento general de la matriz (Read y Whiteoak 1990).

#### **4.3.5 Análisis micro-estructural**

En las figuras 4.10 a 4.11 se muestra el efecto de la adición de los diferentes polímeros modificadores en una proporción de 3% p/p sobre la morfología del asfalto. En los tres casos los modificadores generan una estructura diferente con respecto a la estructura mostrada en la figura 4.11 correspondiente a la superficie del asfalto crudo. La interacción química entre los componentes del asfalto a nivel molecular dan como resultado una variedad de asociaciones intermoleculares que generan la estructura final del asfalto en este caso la microestructura, la cual es responsable en gran parte de las propiedades físicas del asfalto y esto es importante a la hora de establecer comportamientos en las aplicaciones de estos materiales (Masson, y otros 2006). No obstante, en términos generales estudios realizados que han utilizado AFM para analizar superficies de asfalto (Claudy, y otros 1992; Loeber, y otros 1998; Masson, Leblond y otros, 2006) han coincidido que aún falta un mejor entendimiento de la estructura química del asfalto que es necesario para establecer la correspondencia entre las propiedades químicas y físicas que permitan hacer un análisis más allá del cambio morfológico causado por la adición de polímeros.

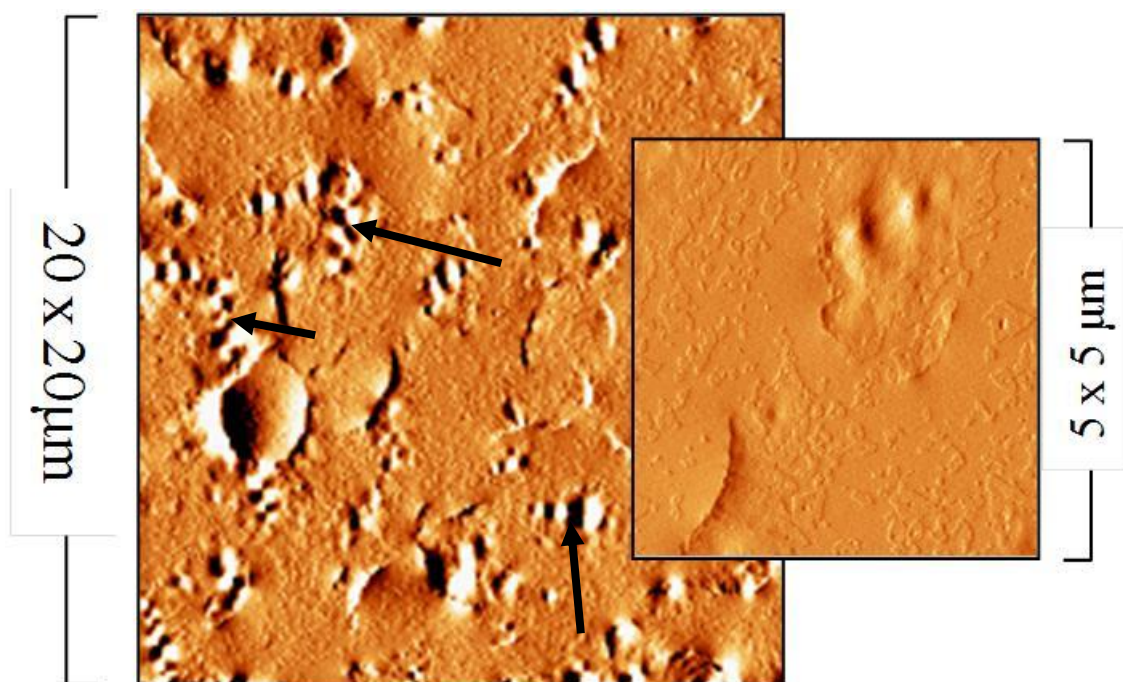


Figura 4.10. Imagen topográfica AFM asfalto 3% CPE

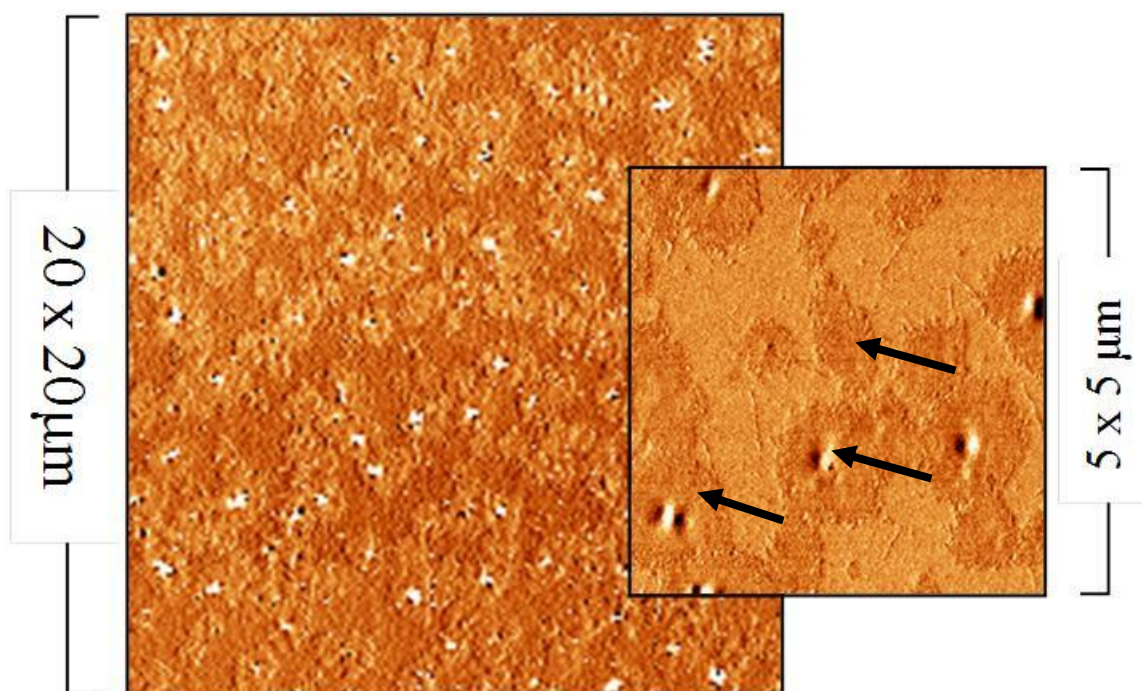
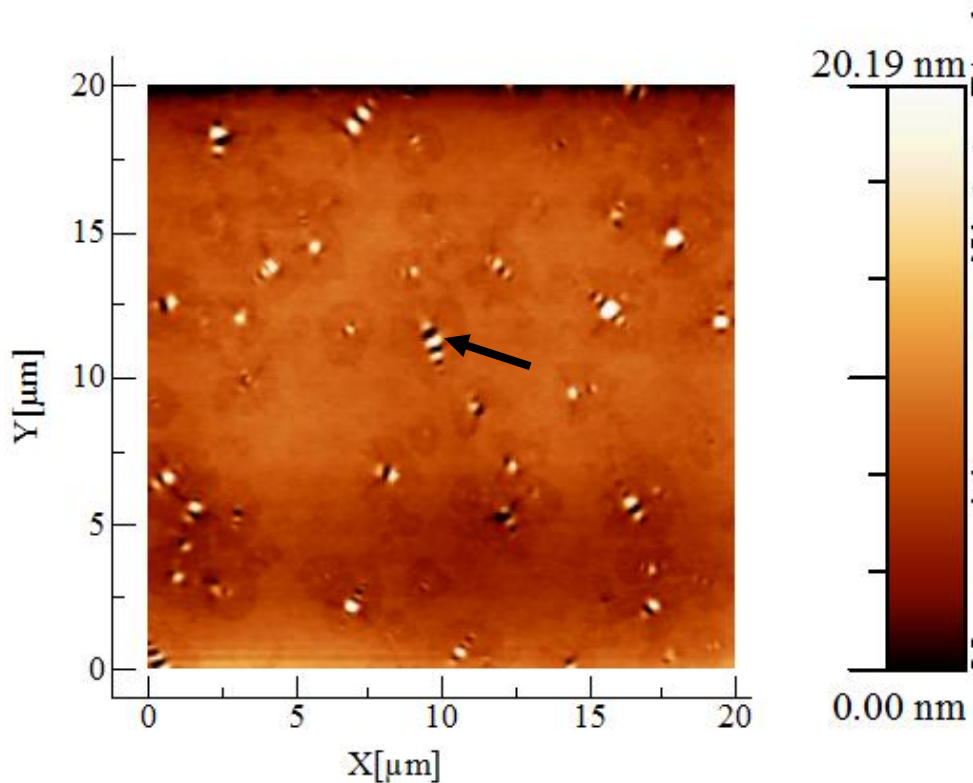


Figura 4.11. Imagen topográfica AFM asfalto 3% SBS.





**Figura 4.12. Imagen topográfica de AFM correspondiente a la superficie del asfalto crudo.**

En el caso de la mezcla de asfalto con 3% CPE correspondiente a la figura 4.10, se observa en la superficie la presencia de la estructuras tipo abeja sin embargo no se identifican las fases correspondientes a las resinas y los componentes más ligeros. En la figura 4.11 por el contrario se observa la presencia de las tres fases características del asfalto, mencionadas anteriormente (ver flechas negras en la imagen ampliada). Esta figura corresponde a la superficie del asfalto modificado con un 3% p/p de SBS aunque la fase tipo abeja es menos evidente comparándola con la mezcla con CPE. De hecho, algunos autores han relacionado la presencia de la fase tipo abeja con la cristalización de la ceras basándose netamente en imágenes de AFM (Moraes Bringel 2007, Jäger, y otros 2004) en la figura 4.10 las flechas

negras señalan estructuras tipo abeja más robustas y largas que las presentes en el asfalto crudo lo que concuerda con los autores citados anteriormente. En el caso del SBS, la presencia de las tres fases características del asfalto crudo sugiere que la interacción que presenta el SBS y los componentes del asfalto no distorsiona la estructura natural del asfalto crudo. De hecho se ha demostrado que el SBS interactúa con los componentes más ligeros del asfalto esta interacción se caracteriza por el hinchamiento del SBS dentro del asfalto generando una red tridimensional donde los componentes más ligeros están dentro del SBS (González, y otros 2010). Esta interacción generó en el asfalto que la estructura tipo abeja fuera menos larga que la señalada en la figura 4.12 correspondiente al asfalto crudo.

La figura 4.13 muestra el efecto de la adición de CR sobre la estructura del asfalto. Las estructuras de asfaltenos reducen la longitud de sus cadenas, no se observa presencia de las fases de máltenos y resinas. Se debe tener en cuenta que la adición de CR fue la que menores cambios generó en las propiedades evaluadas en este capítulo, esto se debe a la escasa interacción entre las partículas de CR y los componentes del asfalto debido a que el caucho al estar vulcanizado se inhibe para interactuar con los componentes del asfalto como ha sido demostrado en estudios recopilados por Robinson (2004), por lo que el CR queda en forma de partículas discretas rodeado de una matriz de asfalto, es decir el CR actúa como una carga dentro de la estructura coloidal que es el asfalto. Sin embargo, estas partículas generan una estructura diferente a la del asfalto crudo formando mayor dispersión de los asfáltenos,

afectando directamente las propiedades macro del material como su dureza y susceptibilidad térmica.

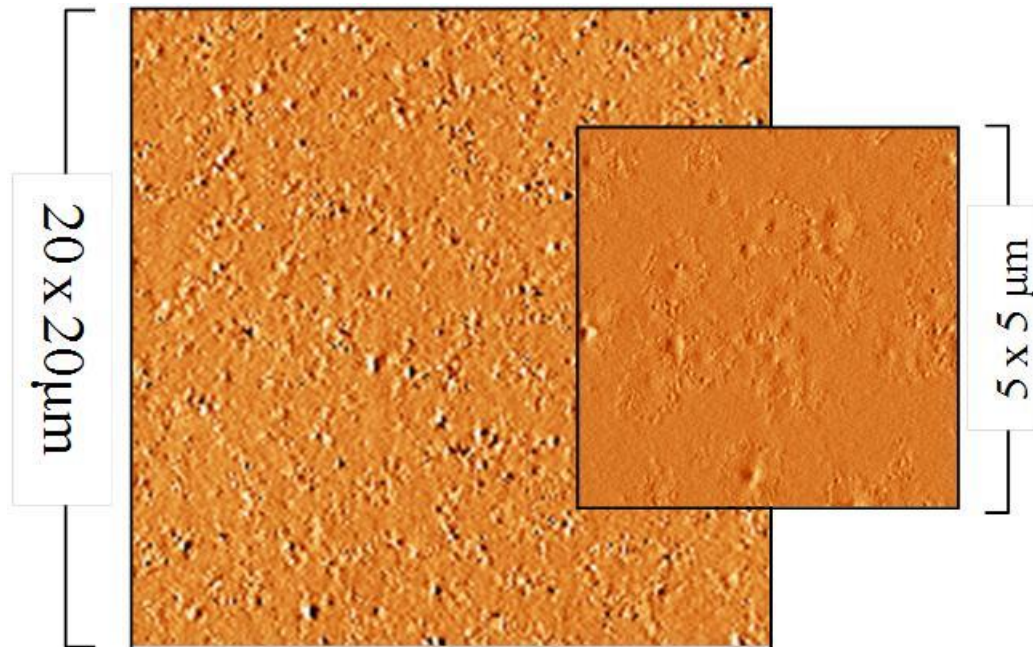


Figura 4.13. Imagen AFM asfalto 3% CR

#### **4.4 Conclusiones**

En este capítulo se estudió el efecto de la adición de modificadores poliméricos CPE, SBS y CR a un asfalto crudo colombiano. Las técnicas utilizadas para caracterizar el asfalto crudo y modificado permitieron establecer diferentes niveles de modificación que se evidenciaron en los resultados obtenidos. En el caso de la CPE se presentó mayor capacidad de modificación de las propiedades convencionales, obteniendo los asfaltos más duros y con temperaturas de ablandamiento mayores. Por otra, parte la adición de SBS fue la que mas modificó no sólo la pendiente de la curva  $G^*$  sino también los parámetros de  $R_P$  y  $\omega_{op}$  logrando con esto los asfaltos con mayores resistencias a deformaciones permanentes. Lo anterior junto con los

termogramas obtenidos mediante MDSC sugieren una fuerte interacción entre el SBS y los componentes aromáticos del asfalto. Con la adición de CR se encontró una mejoría en las propiedades en comparación con el asfalto crudo. Sin embargo, estas mejorías fueron en todos los casos menores a las obtenidas con la adición CPE y SBS lo que infiere la escasa capacidad de modificación del CR. Las micrografías permitieron identificar el cambio en la morfología a causa de la adición de polímero modificador al asfalto.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) permitió observar y analizar los cambios morfológicos asociados a diferentes fases que ocurren a escala micro y nanométrica en un asfalto causados por la modificación con diferentes polímeros. Las imágenes obtenidas mediante (AFM) permitieron identificar cambios en tres regiones características en el asfalto crudo (asfaltenos, resinas y maltenos). La interacción y miscibilidad entre los modificadores poliméricos y los componentes del asfalto se evidencian en los cambios de la estructura, proporción y distribución de dichas regiones. Estos cambios tienen un acentuado efecto en las propiedades mecánicas y viscoelásticas del asfalto.

## **5 ESTUDIO DE MEZCLAS DE ASFALTO CON MÚLTIPLES POLÍMEROS**

En el capítulo anterior se evidenció que el mayor nivel de modificación en las propiedades evaluadas se obtuvo cuando se adicionaron los polímeros SBS y CPE, significando que con éstos se obtuvieron los asfaltos mas óptimos para aplicaciones a temperaturas ambientales bajas (alrededor de 0°) o altas (por encima de 40°C). Buscando estrechar esta desventaja del CR, además de utilizarlo en mayores cantidades que el SBS y CPE se desarrollaron mezclas multicomponentes. La ventaja de estas mezclas radica principalmente en la obtención de asfaltos modificados más económicos, si se piensa en el alto costo que presentan los modificadores poliméricos vírgenes como SBS y CPE, (González, y otros 2010) y en el impacto ambiental positivo que generará el consumo de CR en aplicaciones de este tipo que alargarán su ciclo de vida.

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para la fabricación de mezclas multicomponente. Los polímeros: SBS, CPE y CR fueron adicionados al asfalto siguiendo un diseño de mezclas de tipo simplex reticular aumentado (Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar 2012) en el que la fracción de asfalto se mantuvo en una cantidad constante de 85% p/p y los demás polímeros variaron en fracciones hasta el 15% p/p. También este capítulo contiene diferentes análisis de los resultados obtenidos al evaluar propiedades de índole térmico y reológico. El capítulo finaliza con conclusiones derivadas de dichas observaciones.

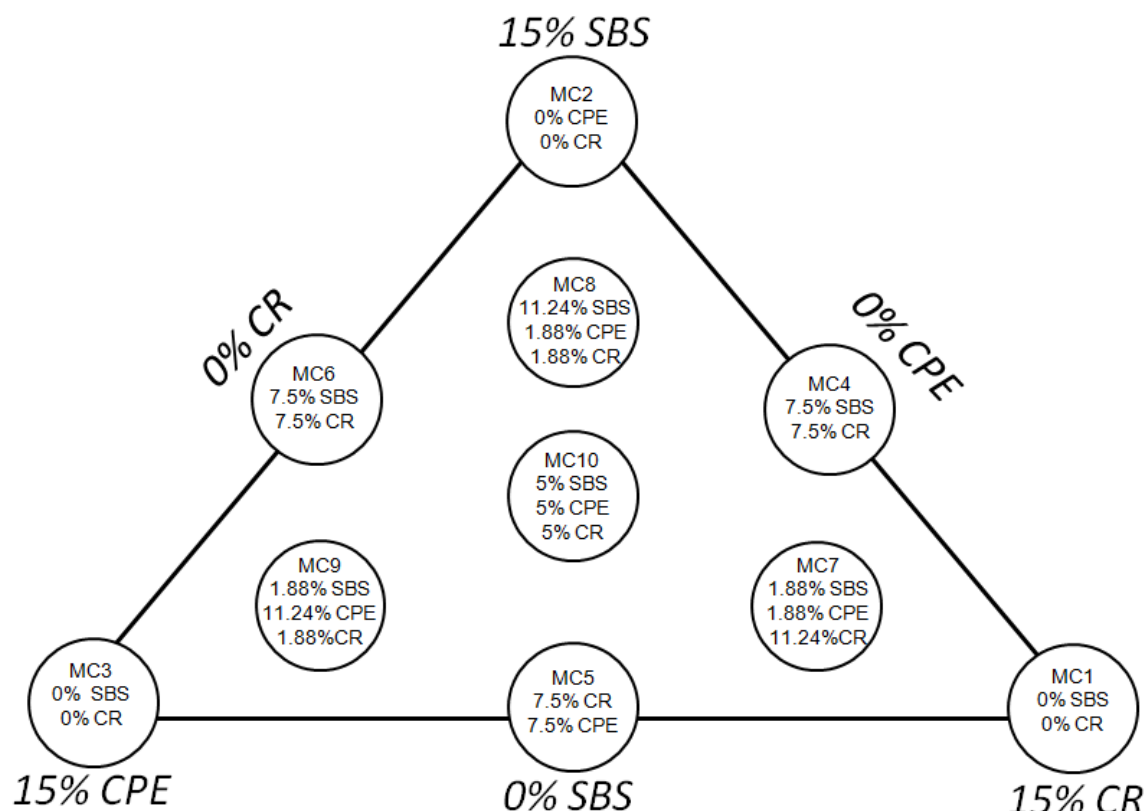
## **5.1 Metodología experimental**

### **5.1.1 Materiales**

Como material base para la modificación con polímeros se utilizó el asfalto descrito en el numeral 3.1.1. Igualmente los polímeros modificadores adicionados a dicha mezcla se describen en el numeral 4.1.1.

### **5.1.2 Diseño de mezclas**

Como se mencionó en la introducción de este capítulo las mezclas fabricadas en este trabajo se realizaron siguiendo un diseño de mezclas de tipo simplex reticular aumentado. El asfalto se mantuvo constante con una proporción de 85%p/p. Los demás polímeros variaron su fracción hasta llegar a 15% p/p. La representación gráfica de este diseño se presenta en la figura 5.1. Los vértices del triángulo corresponden a mezclas de asfalto con un sólo polímero como modificador, los puntos medios de las aristas del triángulo corresponde a mezclas de asfalto y dos polímeros, mientras que las mezclas dentro del triángulo representan mezclas cuaternarias entre asfalto y los tres diferentes polímeros utilizados en este trabajo.



**Figura 5.1. Representación grafica del diseño de mezclas utilizado para desarrollar mezcla multicomponentes.**

En la figura 5.1 también se puede identificar dentro de los círculos cada una de las diferentes mezclas realizadas con sus respectivas proporciones de polímero modificador. Así pues el diseño total, constó de diez mezclas, las cuales se nombraron de la siguiente manera: muticomponente 1 (MC1), muticomponente 2 (MC2) y sucesivamente hasta llegar a la MC10.

La tabla 5.1 muestra las diez diferentes mezclas elaboradas en este trabajo, se indica el porcentaje correspondiente a cada componente que sumandos constituyen el total de la mezcla

**Tabla 5.1. Contenido de cada componente en las diez mezclas multicomponente.**

MEZCLA	% CR	%SBS	%CPE	% ASFALTO
MC 1	15.000	0.000	0.000	85
MC 2	0.000	15.000	0.000	
MC 3	0.000	0.000	15.000	
MC 4	12.500	12.500	0.000	
MC 5	12.500	0.000	12.500	
MC 6	0.000	12.5	12.500	
MC 7	11.250	1.875	1.875	
MC 8	1.875	11.25	1.875	
MC 9	1.875	1.875	11.250	
MC 10	5.000	5.000	5.000	

### **5.1.3 Procedimiento de modificación del asfalto**

Las mezclas de asfalto con polímeros fueron preparadas en un recipiente metálico y fueron mezcladas con un agitador mecánico Heidolph Brinkmann RZR 2020 a una temperatura entre 180 y 190°C a 2000rpm y un tiempo de sostenimiento de 2h.

## **5.2 Métodos de caracterización.**

En este capítulo las mezclas multicomponentes han sido caracterizadas con el propósito de identificar los materiales que presentaron los comportamientos más adecuados en características como consistencia y susceptibilidad térmica, ambas identificables por los ensayos de penetración y punto de ablandamiento respectivamente y que han sido descritos en el numeral 3.2.1. También se evaluó el comportamiento reológico a una temperatura de 40°C bajo condiciones de ensayo iguales a las mencionadas en el numeral 3.2.4.



Resultados de caracterizaciones de este tipo de mezclas multicomponentes han sido publicados en estudios anteriores (González, y otros 2010). Los cuales han llegado a identificar y analizar los cambios en características termomecánicas y reológicas del asfalto. Sin embargo, y a diferencia de estos estudios, el diseño de mezclas utilizado en este capítulo permitió obtener superficies de respuestas que modelan la influencia de las proporciones de los componentes de la mezcla en las propiedades evaluadas. Permitiendo con ello diseñar materiales asfálticos partiendo de un valor de propiedad que se requiera. Obteniendo con esto el control de la proporción de cada componente. Lo anterior es importante si se piensa en ajustar el contenido de la mezcla para que contenga la mayor cantidad de CR posible.

### **5.3 *Resultados y Discusión***

#### **5.3.1 Penetración y Punto de Ablandamiento**

Como se ha mencionado anteriormente, las pruebas de penetración y punto de ablandamiento (PA) son ensayos comúnmente utilizados para identificar las características de los asfaltos. Además ambas características, principalmente en Europa, se utilizan para clasificar los asfaltos. (Read y Whiteoak 1990).

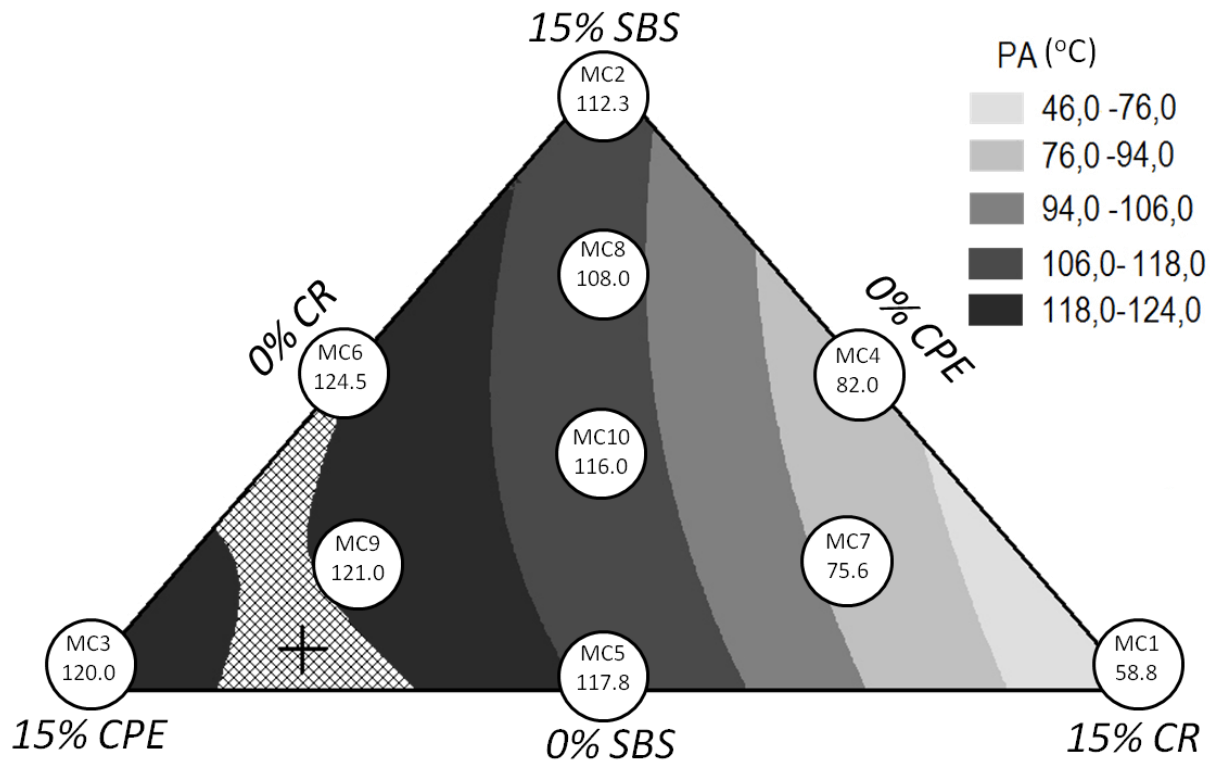
Los valores de PA obtenidos para cada mezcla se indican dentro de los círculos en la figura 5.2. Los vértices del triángulo corresponden a valores de PA de mezclas binarias de asfalto con 15% p/p de cada uno de los polímeros utilizados. Se observa que la MC3 con 15% p/p de CPE presentó un PA de 120°C que comparándolo con la mezcla MC2 de igual proporción de SBS lo

supera por cerca de 8°C. Una idea del significado de los valores obtenidos de punto de ablandamiento, en términos de viscosidad puede partir de la relación encontrada por (Frederick, y otros 1960) quienes establecieron que la viscosidad aproximada de un asfalto en su temperatura de ablandamiento es 5000Pa-s.

Es de esperarse que la CPE le brinde al asfalto mayor dureza pues es un oligómero con una temperatura de fusión de 125°C que a temperatura de 25°C presenta una penetración de 1dmm significando que es mucho más rígido que el asfalto crudo. Tanto la MC3 como la MC2 que poseen solamente CPE y SBS respectivamente, superan en más de 50°C la MC1 que contiene solo 15% p/p de CR, indicando que polímeros tradicionalmente modificadores de asfalto como CPE y SBS generan un grado de modificación en el asfalto mayor que el de caucho molido de llanta (CR). Sin embargo, se observan cambios en el PA con la variación del porcentaje de polímeros en la mezcla cuando se trata de mezclas de más de dos componentes. Por ejemplo, con la mezcla MC7 que contiene una fracción alrededor de 10 veces más que la fracciones de SBS y CPE se obtuvo un valor de penetración de 75.6°C. Es decir, alrededor de 20°C más que la mezcla MC1 la cual contiene solamente CR en una cantidad de 15% p/p.

Teniendo en cuenta lo anterior, los valores de PA obtenidos en todas las mezclas han sido ajustados estadísticamente. Con el criterio de determinación del modelo más complicado con un p-valor < 0.05 (Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar 2012) los resultados de los valores obtenidos de PA se ajustaron a un modelo cuadrático. Los contornos dentro del área del triángulo

representan valores de PA estimados para mezclas de asfalto con diferentes proporciones de CPE, SBS y CR.



**Figura 5.2. Resultados del ensayo de Punto de Ablandamiento para las mezclas multicomponentes.**

La tabla 5.2 muestra los valores estadísticos del ajuste. Éste análisis sirvió para establecer una superficie de respuesta que brinda valores de PA estimados para mezclas con 85% p/p de asfalto y una proporción de polímeros cuya suma no supere el 15% p/p. De esta manera se obtiene una herramienta (ver ecuación 5.1) que permite estimar valores máximos de PA como el señalado por la cruz en la figura 5.2 correspondiente a una mezcla de 1 SBS; 11.28 CPE y 2.72CR % p/p con un PA estimado de 124.5°C o regiones correspondientes a mezclas con las cuales se obtienen valores óptimos como la región enmallada en la figura 5.2.

$$PA(^{\circ}C) = 110,901*SBS + 119,054*CPE + 54,8556*CR + 35,8713*SBS*CPE + 116,491*CPE*CR \quad \text{Ecuación 5.1}$$

La ecuación 5.1 permite desarrollar mezclas con características específicas para cada aplicación, proporcionando el uso de la máxima cantidad de CR de acuerdo a los límites de temperatura que solicite el diseño.

**Tabla 5.2. Valores estadísticos del ajuste del PA obtenidos.**

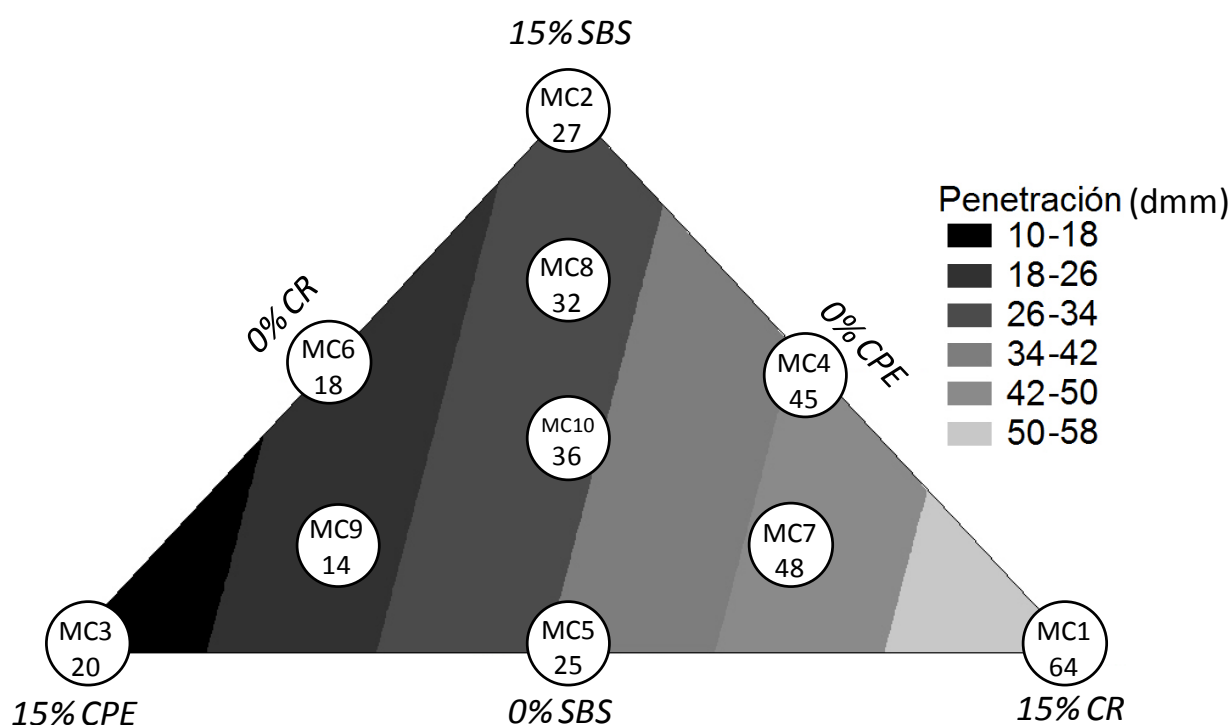
Modelo	Valor-p	R2
Cuadrático	0.0174	98.378

En la figura 5.3 se muestran los valores de penetración de las mezclas estudiadas. El efecto sobre la penetración a causa de la adición de polímeros se evidencia en la disminución de esta propiedad en todas las mezclas, siendo la mezcla MC9 con una fracción de 11.24 CPE, 1.88 SBS y 1.88 CR % p/p la que presenta el efecto más acentuado sobre esta propiedad. De igual modo que en la temperatura de ablandamiento con la adición de SBS y CPE se obtienen materiales más duros; evidenciando de nuevo la desventaja de CR frente a los otros polímeros. Por otra parte los resultados de penetración se ajustan a un modelo lineal contrario al ajuste para la propiedad de punto de ablandamiento. Los parámetros estadísticos correspondientes a este ajuste se presentan en la tabla 5.3.

**Tabla 5.3. Valores estadísticos del ajuste de la penetración obtenidos.**

Modelo	Valor-p	R <sup>2</sup>
Lineal	0.0005	88.393

Las mezclas MC3, MC6 y MC9 presentaron los menores valores de penetración y mayores valores de PA, resultado que se esperaría teóricamente si se considera que asfaltos modificados con mayor dureza son menos susceptibles térmicamente (García-Morales, y otros 2004). El contorno de la superficie de la figura 5.3 está constituido por bandas paralelas, que indican el comportamiento lineal que presenta la variable de penetración con la adición de polímeros, las bandas más claras representan valores bajos estimados de la propiedad de penetración, las bandas oscuras valores altos.



**Figura 5.3. Resultados del ensayo de Penetración para las mezclas multicomponentes.**

La mezcla MC7 tuvo una disminución alrededor del 25% en penetración comparada la mezcla con 15%CR y del alrededor del 48% respecto a la penetración de 83dmm correspondiente al asfalto crudo. Este ejemplo evidencia la capacidad del SBS y CPE de modificar asfaltos con fracciones CR mucho mayores. Esto concuerda con lo encontrado en otros estudios (González, y otros 2010). La ecuación 5.2., al igual que con la propiedad de punto de ablandamiento, predice el valor de penetración para mezclas con fracciones definidas de cada componente convirtiéndose en un herramienta para desarrollar mezclas con la mayor cantidad de CR de acuerdo a la penetración requerida en el diseño.

$$\text{Penetración (dmm)} = 28,3755 \cdot \text{SBS} + 11,1543 \cdot \text{CPE} + 59,1702 \cdot \text{CR} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

### 5.3.2 Propiedades reológicas.

Para complementar la identificación de las características de las mezclas multicomponente en términos de su rigidez y susceptibilidad térmica fueron sometidas a ensayos reológicos. La figura 5.4 muestra la variación del módulo  $G^*$  en un barrido de frecuencias ( $\omega$ ) a una temperatura constante de 40°C. Para todas las mezclas la rigidez aumenta con adición de polímeros, siendo la mezcla MC9 con la que se obtuvo el material más rígido debido a que presentó el módulo  $G^*$  más alto en todo el rango de frecuencias evaluado. Por otra parte, al igual que en las propiedades de penetración y PA el módulo  $G^*$  de la mezcla MC1 modificada con un 15% de CR presentó valores inferiores de  $G^*$ , alrededor de dos órdenes de magnitud respecto a las MC2 y MC3 que solamente han sido modificadas con SBS y CPE, en todo el rango de frecuencias. Además, con las mezclas MC9, MC6 y MC3 se consiguieron los materiales más rígidos debido a que presentan mayor  $G^*$ , éstos a su vez fueron los que presentaron mayor PA y menor penetración, convirtiéndose en las mezclas que presentaron los mayores niveles de modificación.

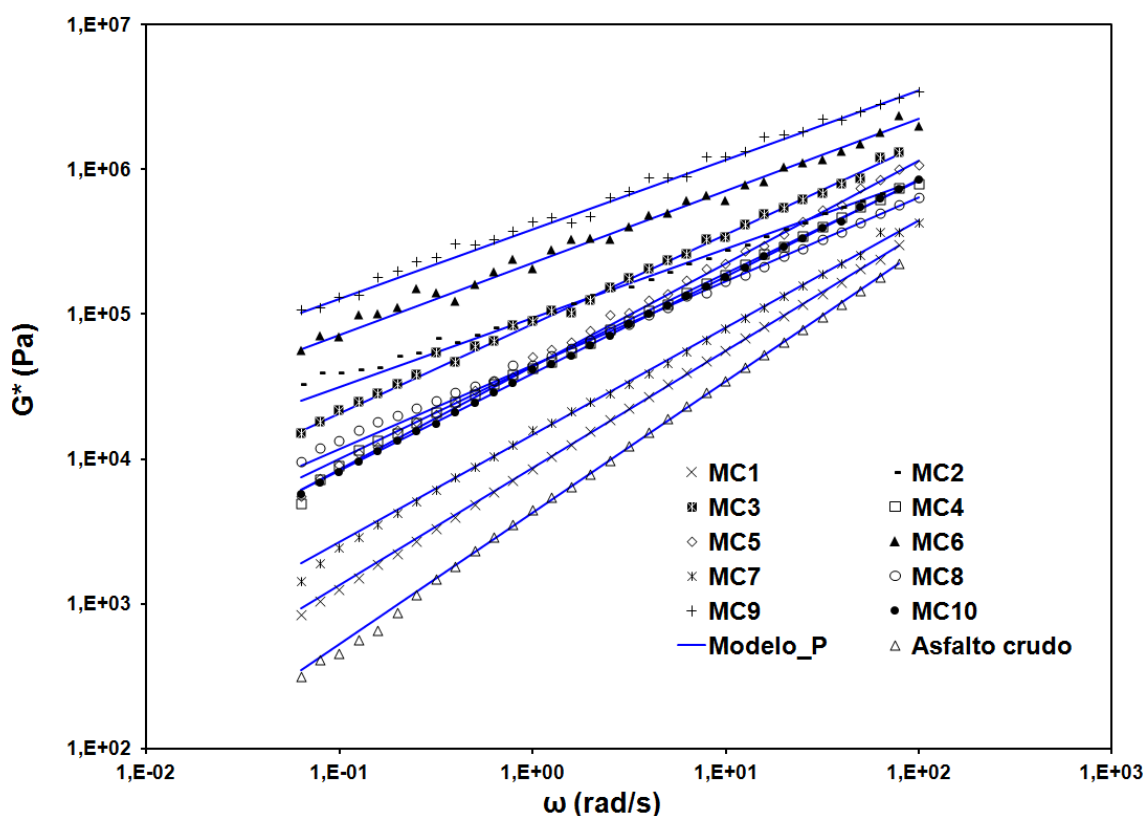


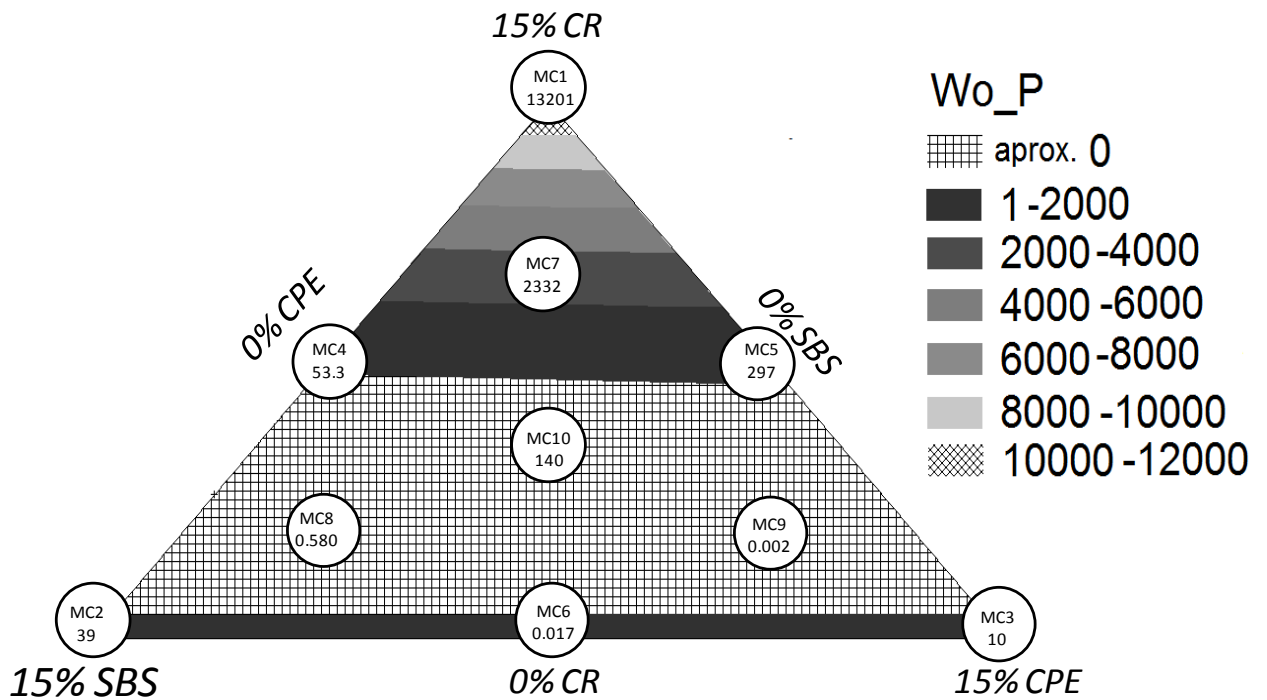
Figura 5.4. Resultados de las pruebas de reología para las mezclas estudiadas utilizando un reómetro rotacional en modo dinámico (esfuerzo cte de 1Pa) temperatura 40°C.

De la misma manera que se hizo con los resultados obtenidos al evaluar las variables de punto de ablandamiento y penetración se utilizó una superficie de respuesta para obtener posibles valores de los parámetros reológicos  $\omega_{op}$  y  $R_p$ . Estimar estos valores permite identificar el carácter elástico relacionado con la susceptibilidad térmica y la rigidez de los materiales como se ha explicado en el numeral 4.2.2.

Dentro de los círculos contenidos en el triángulo de la figura 5.5 se presentan los valores obtenidos de el parámetro  $\omega_{op}$  de las mezclas multicomponentes realizadas. Éste parámetro  $\omega_{op}$  señala una frecuencia de transición en la que el material pasa de un comportamiento semejante a un



fluido viscoso a un comportamiento sólido elástico, es decir, entre más bajo sea este valor de  $\omega_{op}$  el material presentará un comportamiento elástico a velocidades bajas, es decir, materiales con poca tendencia a fluir incluso si están sometidos a cargas constantes durante largos periodos de tiempo.



**Figura 5.5. Estimación estadística de los valores del parámetro  $\omega_{op}$  para las mezclas multicomponentes.**

La región enmallada de la figura 5.5 representa las concentraciones de mezcla idóneas para obtener los materiales con menores valores de  $\omega_{op}$ . Esta variación de la frecuencia de transición es de esperarse pues los polímeros SBS y CPE han demostrado la capacidad de endurecer el asfalto crudo debido a sus diferentes mecanismos de interacción con el asfalto descritos a lo largo del capítulo 3. No obstante la MC7 con casi diez veces más de contenido de CR respecto a CPE y SBS presenta un valor muy inferior de  $\omega_{op}$  si se compara con la MC1 que solamente se le adicionó 15% p/p CR. Demostrando la ventaja de

adicionar polímeros vírgenes en pocas cantidades que contribuyan a la modificación del asfalto junto con mayores cantidades de CR.

**Tabla 5.4. Valores estadísticos del ajuste del la variable  $\omega_{op}$  obtenidos**

Modelo	Valor-p	R <sup>2</sup>
Cuadrático	0,0363	93,91

De hecho, esta superficie de respuestas estimada estadísticamente y descrita por la ecuación 5.3, permite ajustar los contenidos de CPE, SBS y CR para obtener una mezcla con un valor de  $\omega_{op}$  requerido. En la tabla 5.4 se presentan los parámetros estadísticos asociados al ajuste realizado para esta variable.

$$\omega_{op} = 12086,1*CR + 516,372*SBS + 494,107*CPE - 24916,6*CR*SBS - 23982,7*CR*CPE \quad \text{Ecuación 5.3}$$

En la figura 5.6 se muestra la superficie de respuesta obtenida después de ajustar los valores del parámetro  $R_p$  mostrados dentro de los círculos del triangulo para las diez mezclas multicomponentes. En este caso los valores hallados ajustaron a un modelo lineal (ver tabla 5.5). El parámetro  $R_p$  del modelo potencial varía en el rango de valores de 0 a 1 y representa la pendiente de las rectas contenidas en la figura 5.4. Entre más cerca  $R_p$  este de cero mas elástico es el material y entre mas este valor se acerque a 1 el material es mas viscoso. Al igual que las demás propiedades evaluadas en este capítulo, la mezcla de MC1 15%CR presenta el valor más alto del  $R_p$

significando que tiene el comportamiento menos idóneo, en aplicaciones a temperaturas ambientales alrededor de 40°C pues resistirá menos a posibles deformaciones por ser la mezcla de carácter más viscoso. Sin embargo, otra vez más en la MC7 evidencia la ventaja de utilizar pequeñas cantidades de polímero virgen como el SBS y CPE que estrechen la desventaja que tendría utilizar solamente CR como modificador.

**Tabla 5.5. Valores estadísticos del ajuste del la variable  $R_p$  obtenidos.**

Modelo	Valor-p	$R^2$
Lineal	0,0014	84.75

Las bandas que rellenan el triangulo de la figura 5.6 representa rangos de posibles valores del parámetro  $R_p$  estimados estadísticamente por un diseño de mezclas. Específicamente, la región enmallada representa las mezclas con las cuales se obtendrá los menores valores del parámetro  $R_p$ , es decir los materiales más elásticos. Con la ecuación 5.4 se estima el contenido de CR, SBS y CPE de un valor de  $R_p$  previamente determinado para un diseño en especial.

$$R_p = 0,82966*CR + 0,487696*SBS + 0,556349*CPE \quad \text{Ecuación 5.4}$$

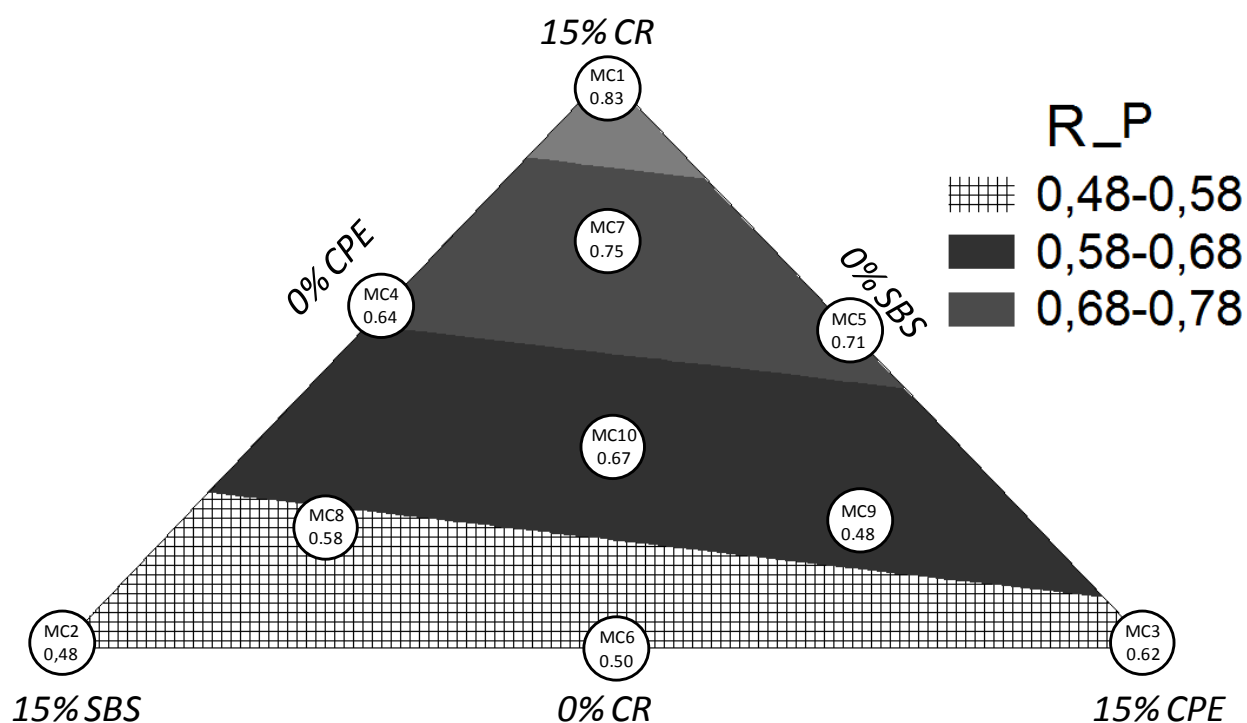


Figura 5.6. Estimación estadística de los valores del parámetro  $R_p$  (índice reológico) para las mezclas multicomponentes.

## 5.4 Conclusiones

En este trabajo se estudió el efecto de la adición simultánea de modificadores poliméricos (CPE, SBS y CR) a un asfalto crudo colombiano. El diseño de mezclas que se utilizó permitió estimar valores de las propiedades de punto de ablandamiento, penetración además de los parámetros reológicos  $R_p$   $\omega_{op}$ . Las mezclas denominadas MC3, MC6 y MC9 presentaron los mayores niveles de modificación, esto se evidenció debido a que fueron las que mostraron los cambios más acentuados en las propiedades de penetración, temperatura de ablandamiento y el módulo  $G^*$ . Las propiedades del asfalto modificado con caucho molido de llanta (CR) se pueden optimizar mediante adiciones de SBS y CPE como se mostró en los análisis estadísticos realizados

a las propiedades evaluadas en este capítulo. Esta ventaja permite desarrollar mezclas utilizando incluso hasta diez veces más de CR que de CPE y SBS como se lo evidenció el cambio en la MC7 respecto a la MC1 modificado solamente con CR.

## 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las técnicas utilizadas para caracterizar el asfalto crudo y modificado permitieron establecer diferentes niveles de modificación que se evidenciaron en los resultados obtenidos. En el caso de la CPE presentó mayor capacidad de modificación de las propiedades convencionales (penetración y punto de ablandamiento), obteniendo los asfaltos más duros y con temperaturas de ablandamiento mayores. Por otra parte, la adición de SBS fue la que mas modificó no sólo la pendiente de la curva  $G^*$  sino también los parámetros de  $R_p$  y  $\omega_{op}$  logrando con esto los asfaltos con mayores resistencias a deformaciones permanentes. Lo anterior junto con los termogramas obtenidos mediante MDSC sugiere una fuerte interacción entre el SBS y los componentes aromáticos del asfalto. Con la adición de CR se encontró una mejoría en las propiedades en comparación con el asfalto crudo. Sin embargo, estas mejorías fueron en todos los casos menores a las obtenidas con la adición CPE y SBS lo que infiere la escasa capacidad de modificación del CR. Las micrografías permitieron identificar el cambio en la morfología a causa de la adición de polímero modificador al asfalto.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) permitió identificar tres regiones características en el asfalto crudo (asfaltenos, resinas y maltenos). Los asfaltenos presentaron una estructura de tipo abeja rodeada de una fase correspondiente a las resinas más polares formando micelas dispersadas en una fase continua constituida por los componentes químicos más ligeros como los saturados y aromáticos. La interacción y la miscibilidad entre los modificadores poliméricos y los componentes del asfalto se evidencian en los

cambios de la estructura, proporción y distribución de dichas regiones. Con la adición CPE las estructuras tipo abeja aumentaron su longitud y no se evidenciaron las demás fases descritas para el asfalto crudo. Por el contrario en las imágenes de AFM para asfaltos con SBS, su morfología evidenció las fases correspondientes a asfaltenos, resinas, saturados, y aromáticos, sin embargo, las estructuras tipo abeja disminuyeron su longitud comparado con el asfalto crudo. Por último, la adición de CR disminuyó la longitud de las estructuras tipo abeja no obstante no se evidencia las regiones correspondientes a resinas y compuestos ligeros. Estos cambios de morfología resultaron de manera diferente para cada modificador respecto al asfalto crudo tuvieron un acentuado efecto en las propiedades viscoelásticas.

Las propiedades del asfalto modificado con caucho molido de llanta (CR) se pudieron optimizar mediante adiciones de SBS y CPE como se mostró en los análisis estadísticos basados en los resultados obtenidos de las propiedades de penetración, punto de ablandamiento y módulo complejo  $G^*$ , propiedades de índole térmico y reológico. Lo importante de estas mezclas es que permite desarrollar productos basados en asfalto utilizando incluso hasta diez veces más de CR que de CPE y SBS como lo evidenció el cambio en la MC7 (11.250% CR; 1.875% SBS; 1.875% CPE) respecto a la MC1 (15% CR) modificado solamente con CR. Este tipo de mezclas trae ventajas de tipo técnico, pues se obtiene asfaltos con especificaciones similares a las de asfalto modificado con polímeros sintéticos; de tipo económico pues el CR es un material posconsumo mas económico que polímeros vírgenes sintetizados para

la modificación de asfalto; y de tipo ambiental porque se dispone de material CR alargando el ciclo de vida útil de este material.

Se recomienda para futuros trabajos dirigidos al estudio de los comportamientos viscoelásticos del asfalto crudo y modificado, profundizar en la identificación de características estructurales a niveles micro y nanométricos. Pues si bien en la actualidad se conoce el efecto de los polímeros en los comportamientos viscoelásticos del asfalto modificado, aún no están completamente claros los mecanismos de interacción existentes entre los diferentes polímeros y los componentes del asfalto (Saturados, Resinas, Aromáticos y Asfaltenos) generando la necesidad de desarrollar estudios que ayuden a comprender los fenómenos que ocurren cuando se hacen este tipo de mezclas. Dicho lo anterior, se puede plantear que comprender completamente los mecanismos de interacción existentes entre las macromoléculas poliméricas y los componentes del asfalto a escalas nanométricas abre una importante puerta de conocimiento, lo que permitirá en un futuro relacionar éstos fenómenos tanto con los cambios en la estructura coloidal del asfalto como con sus propiedades viscoelásticas, que han sido ampliamente estudiadas. Esta recomendación está encaminada a contar en un futuro con nuevas herramientas que permitan conocer y predecir comportamientos de asfaltos crudos y modificados a nivel macroscópico partiendo del conocimiento de características nanométricas. Convirtiéndose, si se logra, en un gran avance pues es el camino para obtener el control de propiedades macroscópicas a partir del conocimiento de características a niveles moleculares.



## 7 DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

A continuación se listan en orden cronológico los trabajos divulgados en el transcurso de este trabajo de maestría.

- J. C. MUNERA, M. ALVAREZ-LAINEZ, E. A. OSSA, “**Análisis micro y nano estructural de asfaltos colombianos**”; MEMORIAS DEL CONGRESO NANOCIENCIA 2010, Barranquilla, Colombia, Octubre 21-23/2010
- J. C. MUNERA, M. ALVAREZ-LAINEZ, E. A. OSSA, “**Fabricación y análisis de asfaltos modificados con polímeros**”; MEMORIAS DEL XI CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET 2010. Viña del Mar, Chile, Noviembre 2-5/2010.
- J. C. MUNERA, M. ALVAREZ-LAINEZ, E. A. OSSA, “**Fabricación y análisis de asfaltos colombianos modificados con polímeros**”; MEMORIAS CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES, Medellin, Colombia, Noviembre 22-26/2010
- J. C. MUNERA, M. ALVAREZ-LAINEZ, E. A. OSSA, “**Análisis micro y nano estructural de asfaltos colombianos utilizando microscopia de fuerza atómica**”; MEMORIAS DEL VII CONGRESO MEXICANO EL ASFALTO, Mazátlan, Mexico, Mayo 4-6/2011
- J. C. MUNERA, M. ALVAREZ-LAINEZ, E. A. OSSA, “**Modificación de asfaltos mediante mezclas multicomponente**” XVI CONGRESO IBERO LATINO AMERICANO DE ASFALTO (CILA), Río de Janeiro, Brasil, Noviembre 20-25/2011
- J. C. MUNERA, M. ALVAREZ-LAINEZ, E. A. OSSA, “**Análisis de disipación de energía de las fases del asfalto mediante microscopia de fuerza atómica**”; III CONGRESO NACIONAL DE INGENIERÍA FÍSICA. Medellín, Colombia, Septiembre 10-14/2012

## 8 BIBLIOGRAFÍA

A. G. Filippova et al., L. G. Kirillova, N. A. Okhotina, N. K. Dvoyashkin, A. V. Filippov, S. I. Vol'fson, A. G. Liakumovich and Ya. D. Samuilov. «Viscosity of Polymer–Bitumen Binders.» *Colloid Journal*, 2000: 755-758.

Afanasjeva, N, y J. Puello. «Técnicas instrumentales para la evaluación del envejecimiento en los asfaltos.» *Revista Iteckne* 6 (2009): 18-28.

Anderson, D.A, D.W. Christesen, H.U. Bahia, R. Dongre, M.G Sharma, y C.E. Antle. *Binder Characterization and Evaluation Volume 3: Physical Characterization*. Strategic Highway Research Program - Reporte 369, Washington, DC : Texas Transportation Institute, 1994.

Asphalt Institute & Eurobitumen. *The bitumen industry a global perspective*. USA: Asphalt Institute Inc. and European Bitumen Association-Eurobitube, 2011.

ASTM D2872 . «Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test).» *ASTM International*, 2004.

ASTM D8-11 . «Standard Terminology Relating to Materials for Roads and Pavements.» 2011.

ASTM Standard D36. «Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus).» 2009.

ASTM Standard D5. «Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials.» 2006.

Bardon, C, L Barré, D Espinat, V Guille, MH Li, y J Lambard. «The colloidal structure of crude oils and suspensions of asphaltenes and resins.» *Fuel Sci Technol*, 1996: 203-245.

Burak, Sengoz, Topal Ali, y Isikyakar Giray. «Morphology and image analysis of polymer modified bitumens.» *Construction and Building Materials*, 2007: 50-57.

Christensen, DW, y DA Anderson. «Interpretation of dynamic mechanical test data.» *J Assoc Asphalt Paving Techn*, 1992: 61-67.

Claudy, P., J.M. Létoffé, G.N. King, y J.P. Planche. «Characterization of asphalts cements by thermomicroscopy and differential scanning calorimetry: Correlation to classic physical properties.» *Fuel Sci Technol Int*, 1992: 735-800.

Claudy, P.M., J.M. Letoffe, D. Martinb, y J.P. Planche. «Thermal behavior of asphalt cements.» *Thermochimica Acta* 324 (1998): 203-213.

Collins, J. H., M. G. Bouldin, R. Gelles, y A. Berker. «Improved Performance of Paving Asphalts by Polymer Modification.» *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists* 60 (1991): 43-79.

Connan, J. «Use and trade of bitumen in antiquity and prehistory: molecular archaeology reveals secrets of past civilizations.» *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 354 (1999): 33-50.

Corbett, Luke W. «1.Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization.» *Analytical Chemistry* , 1969: 576-579.

Da silva, L.S., M.M. De Camargo, I. De Alencastro, y N.S. Medeiros Cardoso. «Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalt binders.» *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 2004: 539– 546.

Dwiggins Jr, CW. «A small angle X-Ray scattering study of the colloidal nature of petroleum.» *The Journal of Physical Chemistry* , 1965: 3500-3506.

Edwards, Y., Y Tasdemir, y U. Isacsson. «Rheological effects of commercial waxes and polyphosphoric acid in bitumen 160/220 – high and medium temperature performance.» *Construction and Building Materials* 21 (2007): 1899-1908.

Fawcetta, A.H., McNallya T., G.M. McNallyb, F. Andrewsc, y J. Clarke. «Blends of bitumen with polyethylenes.» *Polymer* 40 (1998): 6337-6349 .

Figueroa-Infante, Ana Sofía, Elsa Beatriz Fonseca-Santanilla, y Fredy Reyes-Lizcano. «Caracterización fisicoquímica y morfológica de asfaltos modificados con material reciclado » *Ingeniería y Universidad* 13 (2009): 45-70.

Filippova, A. G., y otros. «Viscosity of Polymer–Bitumen Binders.» *Colloid Journal*, 2000: 755-758.

Frantzis, P. «Development of crumb rubber reinforced bituminous binder under laboratory conditions.» *Journal of Materials Science* 38 (2003): 1397-1401.

Frederick, H, J.G. Gaskins, W. P. Brodnyan, y T. Edmund. «The Rheology of Asphalt. II. Flow Characteristics of Asphalt .» *Journal of Rheology*, 1960: 265-279.

Garcia, Ricardo, y Rubén Pérez. «Dynamic atomic force microscopy methods.» *Surface Science Reports* 47 (2002): 197-301.

García-Morales, M., P. Partal, F.J. Navarro, F. M. Martínez-Boza, R, Malcolm, y C. Gallegos. «The rheology of recycled EVA/LDPE modified bitumen.» *Rheologica Acta*, 2004: 482-490.

Giovanni, Polacco, Berlincioni Stefano, Biondi Dario, Stastna Jiri, y Zanzotto Ludovit. «Asphalt modification with different polyethylene-based polymers.» *European Polymer Journal*, 2005: 2831-2844.

González, V., F.J. Martínez-Boza, F.J. . Navarro, C. Gallegos, A. Pérez-Lepe, y A. Páez. «Thermomechanical properties of bitumen modified with crumb tire rubber and.» *Fuel Processing Technology*, 2010: 1033-1039.

Gutiérrez Pulido, H., y R De la Vara Salazar. *Análisis y diseño de experimentos*. México D.F.: Mc Graw Hill, 2012.

Heitzman, M. «Desing and Construction of Asphalt Paving Materials With Crumb Rubber Modifier.» *Transporation Research Record* 1339 (1990): 34-40.

Hussein, I. A., M. H. Iqba, y H. I. Al-Abdul-Wahhab. «Influence of Mw of LDPE and vinyl acetate content of EVA on the rheology of polymer modified asphalt.» *Rheol Acta*, 2005: 92-104.

Hussein, Ibnelwaleed, Mohammad Iqbal, y H Al-Abdul-Wahhab. «Influence of Mw of LDPE and vinyl acetate content of EVA on the rheology of polymer modified asphalt .» *Rheologica Acta*, 2005: 92-104.

Jäger, A., R. Lackner, Ch. Eisenmenger-Sittner, y R. Blab. «Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy.» *Road Materials and Pavement Design*, 2004: 9-14.

Jian-Shiuh Chen, P.E., Liao Min-Chih, y Shiah Ming-Shen. « Asphalt Modified by Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model.» *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2002: 224-229 .

Jian-Shiuh Chen, P.E., Liao Min-Chih, y Shiah Ming-Shen. «Asphalt Modified by Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model.» *JOURNAL OF MATERIALS IN CIVIL ENGINEERING*, 2002: 224-229.

Jiménez-Mateos, Juan Miguel, Luis Carlos Quintero, y Carmen, Rial. Rial. «Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry.» *Fuel*, 1996: 1691-1700.

Jin, H., G. Gao, Y. Zhang, Y. Zhang, K. Sun, y Y. Fan. «Improved Properties of Polystyrene-Modified Asphalt Through Dynamic Vulcanization .» *Polymer Testing*, 2002: 21.

Johnson, C.M., H.U. Bahia, y H. Wen. «Evaluation of Strain-Controlled Asphalt Binder Fatigue Testing in the Dynamic Shear Rheometer.» *4th INTERNATIONAL SIIV CONGRESS*. Palermo, 2007.

Jongepier, R., y B. Kuilman. «The dynamic shear modulus of bitumens as a function of frequency and temperature.» *Rheologica Acta*, 1970: 102-112.

Juan Murgich et al., \*,†Jesús Rodríguez M., and, and Yosslen Aray. «1.Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins.» *Energy & Fuels*, 1996: 68-76.

King, G. N., H. W. Muncy, y J. B Prudhomme. «Polymer Modification: Binder's Effect on Mix Properties.» *Journal of Association of Asphalt Paving Technologists A*, 1999: 32-69.

Krishnan, J. M, y K. R Rajagopa. «On the mechanical behavior of asphalt.» *Mechanics of Materials*, 2005: 1085-1100.

Kriz, P., J. Stastna, y L. Zanzotto. « Effect of Low-Temperature Isothermal Conditioning on Glass Transition in Asphalt Binders.» *Proceedings of the 52nd Annual Conference of the Canadian Technical Asphalt Association*. Niagara Falls, 2007.

Lamontagne, J., P. Dumasb, V. Mouillet, y J. Kistera. «Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens.» *Fuel* 80 (2001): 483-488.

Lesueur, Didier. «The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, Advances in Colloid and Interface Science.» *Advances in Colloid and Interface Science* 145 (2009): 42-82.

Li, H., y U. Sundararaj. « Morphology Development of Polymer Blends in Extruder: The effects of compatibilization and rotation rate.» *Macromolecular Chemistry Physics*, 2009: 852-863.

Li, Jun, Yuxia Zhang, y Yuzhen Zhang. «The research of GMA-g-LDPE modified Qinhuangdao bitumen.» *Construction and Building Materials*, 2008: 1067-1073.

Loeber, L, G. Muller, J. Morel, y O. Sutton. «Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach.» *Fuel*, 1998: 1143-1450.

Loeber, L., O. Sutton, J. Morel, J. M. Valleton, y G. Muller. «New direct observations of asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy.» *Journal of Microscopy* 182 (1995): 32-39.

Lucena, Maria da Conceição Cavalcante, Sandra de Aguiar Soares, y Jorge Barbosa Soares. «Characterization and thermal behavior of polymer-modified asphalt.» *Mat. Res* 7 (2004): 529-534.

Macosko, Christopher W. *RHEOLOGY Principles, Measurements and Applications*. NEW YORK: WILEY-VCH, 1994.

Masson, J.F., G. Polomark, y P. Collins. «Glass transitions and amorphous phases in SBS–bitumen blends.» *Thermochimica Acta* 436 (2005): 96-100.

Masson, J.F., L. Pelletier, y P. Collins. «Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen.» *Journal of Applied Polymer Science* 79 (2001): 1034-1041.

Masson, J-F., V. Leblond, y J Margeson. «Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy.» *Journal of Microscopy*, 2006: 17-29.

Memon, G. M., y B. H. Chollar. «Glass Transition Measurements of Asphalts by DSC.» *Journal of Thermal Analysis*, 1997: 601-607.

Moraes Bringel, Raquel. *Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos*. Tesis, Fortaleza-Ceará: UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, 2007.

Murphy, M., M. O'Mahony, C. Lycett, y I. Jamieson. «Bitumens modified with recycled polymers.» *Materials and Structures* 33 (2000): 438-444.

Navarro, F.J., P. Partal, y F. Martínez-Bosa. «Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens.» *Fuel*, 2004: 2041-2049.

Osman, Nuri Celik, y Duran Atis Cengiz. «Compactibility of hot bituminous mixtures made with crumb rubber-modified binders.» *Construction and Building Materials* 22 (2008): 1143-1147.

Overfield, RE, EY Sheu, SK Sinha, y KS. Laing. «study of asphaltene aggregation.» *Fuel Sci Technol*, 1989: 611-625.

Pellinen, T.K., M.W. Witczak, y F.R. Bonaquist. «Asphalt Mix Master Curve Construction Using Sigmoidal Fitting Function with Non-Linear Least Squares Optimization.» *Recent Advances in Materials Characterization and Modeling of Pavement Systems*, 2002: 83-101.

Pérez-Lepe, A., Martinez F.J., C., Gonzalez, O Gallegos, Muñoz M.E., y A. Santamaría. «Influence of the processing ified bitumeconditions on the rheological behaviour of polymer modified bitumen.» *Fuel* 82 (2003): 1339-1348.

Petersen, J C. «CHEMICAL COMPOSITION OF ASPHALT AS RELATED TO ASPHALT DURABILITY.» *Transportation Research Board*, 1986: 13-30.

Petersen, JC. «Asphalt oxidation — an overview including a new model for oxidation proposing that physicochemical factors dominate the oxidation kinetics.» *Fuel Sci Technol Int*, 1993: 483-491.

Petersson, M., I. Gustafson, y M. Stading. «Comparison of microstructural and physical properties of two petroleum waxes.» *J Mater Sci* 43 (2008): 1869-1879.

Polacco, G., S. Berlincioni, D. Biondi, y J. Stastna. «Asphalt modification with different polyethylene-based polymers.» *European Polymer* 41 (2005): 2831-2844.

Potente, H., M. Bastian, A. Gehring, M. Stephan, y P. Pötschke. «Experimental investigation of the morphology development of polyblends in corotating twin-screw extruders.» *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000: 708-721.

Rafat, Siddique, Khatib Jamal, y Kaur Inderpreet. «Use of recycled plastic in concrete: A review.» *Waste Management* 28 (2008): 1835–1852.

Rafat, Siddique, Khatib Jamal, y Kaur Inderpreet. «Use of recycled plastic in concrete: A review.» *Waste Management* 28 (2007): 1835-1852.

Rajagopal, K. R., y J. M. Krishnan. «Review of the uses and modeling of bitumen from ancient to modern times.» *Appl. Mech. Rev.*, 2003: 149.

Ravey, JC, G Ducouret, y D Espinat. «Asphaltene macrostructure by small angle neutron scattering.» *fuel*, 1988: 1560-1567.

Read, John, y David Whiteoak. *The shell bitumen handbook*. London: Thomas Telford Publishing, 1990.

Robinson, H.L. *Polymers in Asphalt*. Vol. 15. UK: Rapra review report , 2004.

Santos Fernandes, M.R., M. M. Camargo Forte, y L.F. Mathias Leitec. «Rheological Evaluation of Polymer-Modified Asphalt Binders.» *Materials Research*, 2008: 381-386.

Schweyer, H.E. «Asphalt rheology in the near-transition temperature range.» *Highway Research Record*, 1973: 1-15.

SHRP, Strategic Highway Research Program A-410. Superior Performing Asphalt. «The Product of SHRP Asphalt Research Program.» Washington/DC: National Research Council, 1994.

Soenen, Hilde, Joelle De Visscher, Ann Vanelstraete, y Per Redelius. «Influence of thermal history on rheological properties of various bitumen.» *Rheologica Acta* 45 (2006): 729-739.

Song, M., D.J Hourston, Schafer F.U., H.M. Pollock, y A. Hammiche. «Modulated differential scanning calorimetry: XVI. Degree of mixing in interpenetrating polymer networks.» *Thermochimica Acta* 315 (1998): 25-32.

Stangl, K., A. Jäger, y R. Lackner. «The Effect of Styrene-Butadiene-Styrene Modification on the Characteristics and Performance of Bitumen.» *Monatshefte für Chemie* 138 (2007): 301-307.

Stangl, Klaus, Andreas Jäger, y Roman Lackner. «The Effect of Styrene-Butadiene-Styrene Modification on the Characteristics and Performance of Bitumen.» *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* 138 (2007): 301-307.

Traxler, R.N. «A review of the rheology of bituminous materials.» *J Colloid Sci*, 1947: 49-68.

Van Der Poel, C. «A general system describing the visco-elastic properties of bitumens and its relation to routine test data.» *J Appl Chem*, 1954: 221-257.

Yasar, Muzaffer, Solmaz Akmaz, y M. Ali Gurkaynak. «Investigation of glass transition temperatures of Turkish asphaltenes.» *Fuel*, 2007: 1737-1748.

Yildirim, Y. «Polymer Modified Asphalt Binders.» *Construction and Building Materials*, 2007: 66-72.

Yusoff, N.I.Md, G.D. Airey, y M.R. Hainin. «Predictability of Complex Modulus Using Rheological Models.» *Asian Journal of Scientific Research* 3 (2010): 18-30.

Zou, G., X. Zhang, J. Xu, y F Chi. «Morphology of Asphalt Mixture Rheological Master Curves.» *Journal of Materials in Civil Engineering* , 2010: 806-810.